

Università degli Studi di Napoli Federico II  
Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione

**Dottorato di ricerca in  
Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione**

XVII ciclo  
Anno accademico 2003/2004

**Crescita di nanostrutture e proprietà ottiche non lineari  
in sistemi vetrosi inorganici contenenti cationi  
fortemente polarizzabili.**

Tutors:

**Prof. Pasquale Pernice  
Prof. Vladimir N. Sigaev**

Candidato:

**Dr. Esther Fanelli**

Coordinatore:

**Prof. Nino Grizzuti**



<b>Indice</b>	<b>Pag.</b>
<b>Capitolo 1 – Introduzione</b>	<b>5</b>
1.1 Cos'è un vetro?	5
1.2 I vetri come materiali ottici non-lineari del secondo ordine	7
1.3 Obiettivi	9
<b>Capitolo 2 – Considerazioni teoriche</b>	<b>11</b>
2.1 Trasformazioni strutturali che hanno luogo nella matrice amorfa di un vetro durante il riscaldamento	11
2.2 Generazione di seconda armonica	15
<b>Capitolo 3 – Parte sperimentale</b>	<b>17</b>
3.1 Sintesi	17
3.2 Spettroscopia vibrazionale FTIR e Raman	18
3.3 Analisi termica differenziale DTA	20
3.4 Diffrazione dei raggi X	21
3.5 Microscopia elettronica a scansione SEM	21
3.6 Generazione di seconda armonica SHG	22
<b>Capitolo 4 – Il sistema <math>K_2O</math> <math>TiO_2</math> <math>P_2O_5</math></b>	<b>24</b>
4.1 I vetri $K_2O$ $TiO_2$ $P_2O_5$	24
4.2 I vetri studiati	25
4.3 I vetri $(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5) - SiO_2$	26
4.4 I vetri $(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5) - (K_2O\ 2B_2O_5\ 7SiO_2)$	34
<b>Capitolo 5 – Il sistema <math>K_2O</math> <math>Nb_2O_5</math> <math>SiO_2</math></b>	<b>50</b>
5.1 I vetri $K_2O$ $Nb_2O_5$ $SiO_2$	50
5.2 I vetri studiati	51

<b>Conclusioni</b>	<b>82</b>
<b>Appendice</b>	<b>84</b>
1 La fase cristallina $\text{KTiOPO}_4$	84
2 La fase cristallina $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$	85
3 La fase cristallina $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	88
<b>Bibliografia</b>	<b>90</b>
<b>Pubblicazioni</b>	<b>96</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

### 1.1 Cos'è un vetro?

Un vetro è un materiale ceramico, in quanto prodotto da materiali inorganici ad elevate temperature. Tuttavia si distingue dagli altri materiali ceramici in quanto è amorfo, cioè non presenta periodicità a lungo raggio ai raggi X, mentre è caratterizzato da una struttura locale a corto raggio. Pertanto un vetro è un materiale isotropo che presenta centro di simmetria macroscopico. Un vetro, sottoposto al riscaldamento, mostra una tipica transizione del secondo ordine, la transizione vetrosa, che può essere definita come quel fenomeno per il quale un solido amorfo mostra con il variare della temperatura una più o meno brusca variazione di proprietà, quali ad esempio la capacità termica, il coefficiente di compressibilità isoterma, il coefficiente di espansione termica, da valori simili a quelli di un cristallo a valori simili a quelli di un vetro. Un reticolo irregolare come quello vetroso, possedendo un'elevata energia interna rispetto al corrispondente reticolo cristallino, risulta essere metastabile rispetto a questo ad ogni temperatura. Lo stato vetroso è quindi uno stato di non equilibrio della materia la cui esistenza è dovuta esclusivamente a fattori di tipo cinetico. Sarà pertanto, almeno teoricamente, sempre possibile passare dallo stato vetroso a quello cristallino somministrando al sistema l'energia necessaria a vincere la barriera cinetica che si oppone alla realizzazione dello stato termodinamicamente stabile, cioè lo stato

cristallino. In generale, la somministrazione di energia ad un reticolo metastabile come quello vetroso, ad esempio mediante riscaldamento ad una certa temperatura, produce modificazioni strutturali all'interno del reticolo. Queste possono essere di due tipi: il primo tipo produce un ordinamento locale della struttura del vetro, che genera regioni geometricamente ordinate, nelle quali la distribuzione degli elementi strutturali è caratterizzata da un ordine maggiore rispetto alla distribuzione statistica media del reticolo, che presentano una simmetria simile a quella di un cristallo. Il secondo tipo produce separazione di fase, con conseguente variazione locale della composizione chimica rispetto alla composizione chimica media del vetro. In un vetro ad un solo componente è possibile solo la disomogeneità del primo tipo, mentre nei vetri a due o più componenti sono possibili entrambi i tipi di disomogeneità. Agendo sulla composizione iniziale del vetro, sulla temperatura e sul tempo di trattamento termico, si può controllare il tipo e l'entità di ciascun processo. In particolare si possono controllare le dimensioni dei cristalliti o delle disomogeneità amorfe su un'ampia scala di valori, da quella nanometrica fino a quella macroscopica. Tali modificazioni strutturali comportano la variazione delle proprietà del materiale rispetto a quelle del vetro iniziale, conferendo al vetro funzionalità innovative rispetto a quelle strutturali. Di conseguenza, recentemente, si è avuto un crescente impiego del vetro come materiale funzionale nelle applicazioni ottiche ed elettroniche, in particolare nel campo dell'ottica non lineare. Questo grazie anche ai notevoli vantaggi offerti dai materiali vetrosi, quali la facile lavorabilità, il

basso costo, ma soprattutto la possibilità di variare la composizione, con continuità ed in un ampio intervallo, e la resistenza all'invecchiamento.

## **1.2 I vetri come materiali ottici non-lineari del secondo ordine**

Nel campo della comunicazione e della memorizzazione dell'informazione, vengono prodotti sistemi integrati basati su materiali che possiedono proprietà ottiche non lineari. Tali sistemi sono in grado di produrre amplificazione, modulazione, trasmissione o conversione di frequenza su scala di tempi corti (femtosecondi). Tra i sistemi che possiedono proprietà ottiche non lineari, i mezzi non lineari del terzo ordine sono detti di tipo tutto ottico, quelli del secondo ordine sono detti di tipo elettro-ottico. Questi ultimi trovano applicazione, grazie alla possibilità di doppiaggio di frequenza, o di somma o differenza di frequenza, nel campo degli oscillatori e degli amplificatori.

E' noto che le proprietà ottiche non lineari di ordine pari possono esistere solo in strutture cristalline prive di centro di inversione o in materiali anisotropi. Di conseguenza un vetro, essendo un mezzo isotropo che possiede simmetria di inversione macroscopica, non dovrebbe possedere tali proprietà. Tuttavia, è possibile indurre una suscettività ottica del secondo ordine (SHG) in un vetro mediante esposizione ad un appropriato campo di eccitazione esterno in modo tale da introdurre anisotropia nella sua struttura. Le tecniche che meglio si adattano allo scopo sono il poling, l'estrusione a caldo e i trattamenti termici [1-23].

Nel caso del poling [2-10], il campo di eccitazione esterno può essere un laser infrarosso ad alta potenza (*laser-poling*) [3-4], o un campo elettrico ad alto voltaggio a moderata temperatura (circa 300°C) (*thermal-poling*) [5-8], o un raggio laser ultravioletto accoppiato con un campo elettrico ad alto voltaggio (*UV-poling*) [9-10].

In un processo di estrusione a caldo, il vetro fuso viene forzato a passare attraverso un condotto cilindrico, in modo tale da indurre anisotropia come risultato dell'orientamento preferenziale dei frammenti strutturali lungo la direzione di estrusione [11,12].

I trattamenti termici sono destinati a indurre anisotropia all'interno del vetro attraverso la crescita di cristalli di dimensioni nanometriche (1-100 nm) di fasi ferroelettriche o altre fasi altamente polarizzabili nella matrice vetrosa [13-25].

Va sottolineato che, al contrario di quanto avviene nei vetri risultanti dai trattamenti termici, nei vetri “poled” il segnale SHG ha natura esclusivamente elettroindotta e non coinvolge notevoli riarrangiamenti atomici su scala dell'ordine a corto- e medio- raggio. Di conseguenza, l'efficienza SHG di vetri “poled” non ha lunga vita e può essere facilmente soppressa da trattamenti termici a bassa temperatura. Per questo, vetri nanostrutturati o vetro-ceramici trasparenti basati su fasi ferroelettriche o altre fasi altamente polarizzabili sono di grande interesse per diverse applicazioni ottiche.

Di recente, sulla base di risultati ottenuti presso il nostro laboratorio è stato proposto un nuovo meccanismo di generazione di seconda



armonica in vetri nanostrutturati amorfi, che si fonda su dati sperimentali ottenuti studiando trasformazioni in fase amorfa nel sistema vetroso  $K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$  (KNS) [26]. E' stato trovato che, sottoponendo questi vetri a trattamenti termici a temperature prossime alla temperatura di transizione vetrosa, si ottengono materiali che presentano attività SHG, pur conservando la loro natura amorfa. E' stato supposto che l'SHG in questi vetri trasparenti sia dovuta alle trasformazioni strutturali che avvengono nel reticolo vetroso a seguito del trattamento termico, che conducono alla formazione di disomogeneità di dimensioni nanometriche nella matrice amorfa. La presenza di disomogeneità nanometriche, insieme con la loro distribuzione quasi-periodica all'interno della matrice vetrosa, non solo sembra conferire al vetro il carattere anisotropo necessario alla generazione del segnale di seconda armonica, ma permette anche di conservarne la trasparenza.

### 1.3 Obiettivi

L'attività di ricerca ha come scopo l'individuazione delle relazioni che intercorrono tra la composizione chimica del vetro e la sua struttura con le modificazioni strutturali che si originano nella matrice amorfa durante il riscaldamento, al fine di determinare i parametri ottimali per la sintesi di nanostrutture trasparenti, sia cristalline che amorfe, con attività ottica non-lineare del secondo ordine.

In particolare, sono stati studiati due sistemi ternari, quali  $K_2O - TiO_2 - P_2O_5$  (KTP) e  $K_2O - Nb_2O_5 - SiO_2$  (KNS). Questi sistemi sono stati scelti

in base alla necessità di introdurre nella composizione del vetro cationi fortemente polarizzabili, in questo caso  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ , requisito essenziale ai fini della generazione di seconda armonica. Inoltre, questi sistemi risultano particolarmente interessanti poichè, a partire dal vetro, è possibile far cristallizzare diverse fasi cristalline polari caratterizzate da elevata attività ottica non lineare:  $\text{KTiOPO}_4$  (potassio titanil fosfato),  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  (potassio niobil ciclotetrasilicato) e  $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ . Controllando opportunamente il processo di cristallizzazione di queste fasi attive all'interno del vetro, in modo tale che le dimensioni dei cristalli siano dell'ordine dei nanometri, è possibile ottenere nanostrutture cristalline con attività SHG.

Inoltre, la scelta di sistemi ternari è stata dettata dal fatto che i sistemi multicomponenti danno solitamente luogo a processi di separazione di fase, sia durante la sintesi che a seguito di trattamenti termici intorno alla temperatura di transizione vetrosa.

## **Capitolo 2**

### **Considerazioni teoriche**

#### **2.1 Trasformazioni strutturali che hanno luogo nella matrice amorfa di un vetro durante il riscaldamento**

Un vetro è un solido amorfo generalmente ottenuto mediante un più o meno rapido raffreddamento di un fuso. Questo comporta che il disordine strutturale tipico della fase liquida venga “congelato” nella fase solida vetrosa che, pertanto, può essere considerata come un liquido sottoraffreddato (metastabile). Le principali caratteristiche che differenziano un vetro da un liquido sono l’elevata viscosità (maggiore di  $10^{14}$  Poise) e l’instabilità termodinamica. Riscaldando un vetro al di sopra dell’ intervallo di transizione vetrosa, la sua viscosità diminuisce progressivamente, fino a che le caratteristiche del vetro e quelle del fuso (liquido) diventano simili. Questa situazione si conserva fino a che non si raggiunge la temperatura di liquidus al di sopra della quale il fuso (liquido) acquista la stabilità termodinamica. Nell’intervallo di temperatura compreso tra la temperatura di liquidus e quella di transizione vetrosa il vetro diventa un liquido instabile [27].

In seguito ad un rapido cambiamento delle condizioni esterne, ad esempio una variazione di temperatura, all’interno di un fuso avviene un processo di rilassamento che conduce alla formazione di una nuova struttura di equilibrio. Il rilassamento può avvenire mediante due tipi di riarrangiamenti strutturali. Il primo tipo include cambiamenti degli angoli di

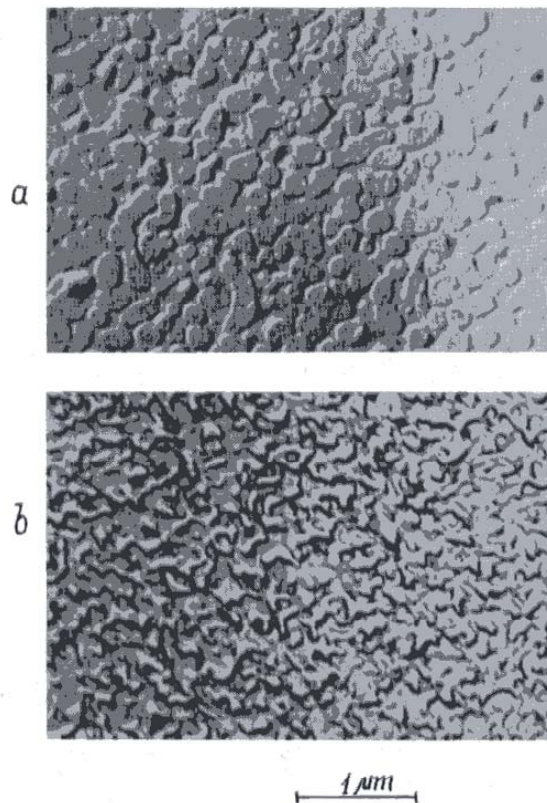
legame così come della mutua orientazione delle unità strutturali. Il secondo tipo comporta la decomposizione del fuso in più fasi liquide (vetrose) o fasi cristalline. Il fenomeno della decomposizione del liquido in due fasi amorfe è noto come: separazione di fase [27]. E' importante notare che gli intervalli di temperatura in cui avvengono la separazione di fase e/o la cristallizzazione sono in genere ampiamente sovrapposti e la possibilità di controllarli separatamente è fortemente legata alla composizione chimica del sistema.

In un sistema vetroso multicomponente il fenomeno della separazione di fase può avvenire sia nell'intervallo compreso tra la temperatura critica di immiscibilità e quella di liquidus, che al di sotto di questa temperatura. In quest'ultimo caso il fenomeno può avvenire sia in riscaldamento che in raffreddamento attraverso due meccanismi principali: *spinodale* e *binodale* [27]. Essi si differenziano, dal punto di vista termodinamico, per il diverso segno associato alla variazione di energia libera ( $G$ ) per il processo di formazione delle inomogeneità. In particolare, per una decomposizione *spinodale* la derivata seconda dell'energia libera rispetto alla concentrazione risulta sempre minore di zero ( $\partial^2 G / \partial^2 c < 0$ ). Questo significa che per quei valori di concentrazione per cui la precedente disuguaglianza è verificata qualunque fluttuazione di concentrazione, per quanto piccola che sia, produrrà la formazione di inomogeneità. Per una decomposizione *binodale*, invece, la derivata seconda dell'energia libera rispetto alla concentrazione risulta maggiore di zero ( $\partial^2 G / \partial^2 c > 0$ ). Questo vuol dire che per quei valori di concentrazione

per cui la precedente disuguaglianza è verificata una fluttuazione di concentrazione produrrà inomogeneità solo se possederà l'energia necessaria per superare la barriera di energia libera connessa con il processo. Pertanto, in questo caso, la formazione di una nuova fase liquida avverrà attraverso i processi di nucleazione e successivo accrescimento, che potranno più facilmente essere controllati mediante un opportuno trattamento termico.

Dal punto di vista termodinamico, la separazione di fase nei vetri è analoga alla separazione in strati nei liquidi multicomponenti. Comunque, a causa dell'alta viscosità dei fusi che formano vetri, le regioni delle nuove fasi non sono mobili, e così le fasi di diversa densità non si separano in strati sotto l'influenza della gravità. Come risultato, in un vetro le regioni delle nuove fasi sono distribuite uniformemente in maniera statistica. La composizione chimica, la quantità e la dimensione delle regioni di disomogeneità dipendono dalla composizione iniziale del vetro, dalla velocità di raffreddamento e dal tempo che un vetro trascorre ad una data temperatura. In tal modo si possono ottenere vari tipi di strutture disomogenee la cui morfologia è principalmente influenzata, oltre che dalla temperatura e dalla composizione iniziale del sistema, anche dalle frazioni volumetriche delle fasi coesistenti. Nella maggioranza dei casi, se il volume relativo di una delle fasi coesistenti ammonta a meno del 25% questa fase sviluppa particelle isolate, generalmente sferiche, chiamate gocce o *droplets*, distribuite nella matrice uniforme dell'altra fase (*struttura a droplet*) [27]. Un esempio di *struttura a droplet* è riportato in Figura 2.1a.

Se, invece, le frazioni volumetriche di entrambe le fasi sono circa uguali, si osserverà una morfologia *interconnessa*, in cui le matrici delle due fasi sono interpenetrate l'una nell'altra [27]. Un esempio di *struttura interconnessa* è riportato in Figura 2.1b.



**Fig. 2.1** *Struttura a droplet (a), struttura interconnessa (b).*

E' ovvio che la possibilità di controllare la struttura di un vetro disomogeneo variando le condizioni di trattamento termico è di interesse sia teorico che pratico ai fini dell'ottenimento di una nanostruttura amorfa, costituita cioè da particelle nanometriche di una fase disperse nella matrice dell'altra fase.

## 2.2 Generazione di seconda armonica (SHG)

L'ottica non lineare raggruppa l'insieme dei fenomeni che risultano dalla non linearità della risposta dielettrica di un mezzo materiale all'azione di un'onda elettromagnetica.

Quando un materiale è sottoposto all'azione di un campo elettromagnetico  $\vec{E}$ , esso diventa sede di una polarizzazione indotta  $\vec{P}$ , che determina interamente la risposta del mezzo all'eccitazione del campo.

Quando il campo (onda luminosa) è poco intenso, la polarizzazione  $\vec{P}$  resta proporzionale al campo  $\vec{E}$  e l'onda riemessa ha la stessa frequenza dell'onda incidente. La polarizzazione indotta può essere espressa nella maniera seguente:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(\omega) = \vec{P}_l$$

Dove  $\epsilon_0$  è la permittività del vuoto,  $\chi^{(1)}$  è la suscettività lineare che tiene conto dell'indice ottico lineare,  $\omega$  è la frequenza dell'onda e  $\vec{P}_l$  è il termine polarizzazione proporzionale al campo applicato (polarizzabilità lineare). Quando l'intensità del campo è sufficientemente elevata, come nel caso dei laser, tanto che il suo ordine di grandezza è prossimo a quello del campo elettrico che assicura la coesione degli elettroni al nucleo, ciò provoca un'anarmonicità del moto di vibrazione degli elettroni intorno alle loro posizioni di equilibrio. Ciò è all'origine della non linearità ottica in mezzi dielettrici. Infatti, oltre agli effetti ottici lineari, si manifestano le proprietà ottiche non lineari del materiale, come risultato della generazione di una polarizzazione  $\vec{P}_{nl}$  proporzionale ai termini di ordine maggiore di uno del campo applicato. Questa polarizzazione può essere rappresentata

come serie di potenze del campo elettrico applicato:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(\omega) + \varepsilon_0 [\chi^{(2)} \vec{E}^2(\omega) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(\omega) + \dots] = \vec{P}_l + \vec{P}_{nl}$$

Dove  $\varepsilon_0$ ,  $\chi^{(1)}$  e  $\vec{P}_l$  sono già state definite, mentre  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  corrispondono, rispettivamente, alle suscettività non lineari del secondo e terzo ordine e  $\vec{P}_{nl}$  è la polarizzazione non lineare. Quando il campo  $\vec{E}$  oscillante con frequenza  $\omega$  ha un'elevata intensità, il secondo termine è responsabile della generazione di un campo oscillante di frequenza  $2\omega$ . Le interazioni di ordine pari (quali sono quelle coinvolte nella generazione di seconda armonica) procedono attraverso interazioni di dipolo elettrico e sono permesse solo in materiali che non hanno centro di inversione. In materiali centrosimmetrici o in materiali amorfi aventi simmetria di inversione macroscopica, come i vetri, tutte le componenti del tensore suscettibilità del secondo ordine  $\chi^{(2)}$  sono nulle e la generazione di seconda armonica SHG è conseguentemente proibita [28].



## Capitolo 3

### Parte sperimentale

#### 3.1 Sintesi dei vetri

Tutti i vetri studiati sono stati sintetizzati mediante la tradizionale tecnica di fusione e tempra ("melt-quenching"). Gli ossidi o i loro precursori sono stati essiccati in forno a 100°C per circa 12 h, accuratamente pesati per dare la composizione desiderata di ciascun vetro, e successivamente mescolati in un mortaio di agata controllato elettricamente per circa 30 min. Le miscele così ottenute, nuovamente pesate, sono state poi portate a fusione in crogioli di corindone o platino. Le quantità opportune dei precursori sono state valutate in base alla stechiometria delle reazioni di decomposizione di questi nei relativi ossidi. In base a queste reazioni è stata anche valutata la perdita di peso che doveva subire ciascuna miscela di sintesi durante il riscaldamento fino alla temperatura di fusione. La temperatura del forno è stata aumentata ad una velocità di 30°C/min fino ad una temperatura intermedia, corrispondente alla decomposizione dei precursori, ed è stata tenuta a questa temperatura per un tempo sufficiente alla totale decomposizione di questi. Successivamente, le miscele di ossidi sono state portate a fusione (1440-1560°C a seconda della composizione dei vetri) e tenute alla temperatura di fusione per 2-4 h allo scopo di omogeneizzare il fuso. La tempra è stata fatta in maniera diversa, più o meno veloce, a seconda della facilità di formazione del vetro. Per lo stesso motivo sono stati ottenuti, a seconda della

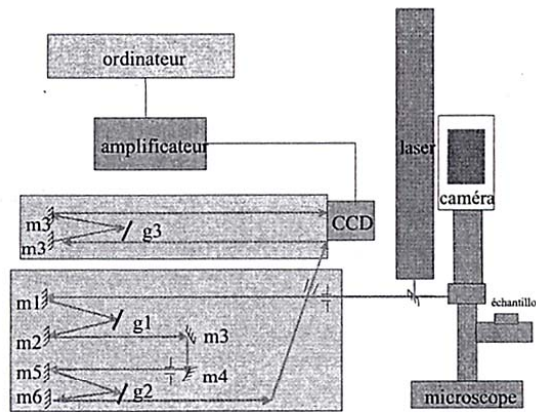
composizione, vetri in massa più o meno spessi. Ciascun vetro ottenuto è stato poi ricotto ad una temperatura prossima alla relativa  $T_g$ , letta dalla curva DTA (analisi termica differenziale), per rilassare gli stress termici.

### **3.2 Spettroscopia vibrazionale FTIR e Raman**

La struttura dei vetri studiati è stata analizzata mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) e spettroscopia Raman. Gli spettri di assorbimento FTIR sono stati registrati nell'intervallo  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  usando uno spettrometro equipaggiato con un detector DTGS KBr (solfato di triglicina deuterata con finestre di bromuro di potassio). E' stata scelta una risoluzione spettrale di  $2\text{ cm}^{-1}$ . 4.0 mg di polvere finemente macinata di ciascun campione sono stati mescolati con 196.0 mg di KBr in un mortaio di agata, e poi pressati in pasticche di 13 mm di diametro. Lo spettro di ogni campione rappresenta una media di 64 scansioni, ed è stato normalizzato rispetto allo spettro di una pasticca di KBr usata come riferimento.

Gli spettri Raman polarizzati sono stati registrati, nell'intervallo  $100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ , utilizzando una radiazione incidente della lunghezza d'onda di 514.5 nm di un laser ad argon, in geometria di backscattering, con uno spettrometro micro-Raman DILOR XY. Una rappresentazione schematica dello spettrometro è riportata in Figura 3.1. Questo spettrometro permette di registrare spettri Raman sotto microscopio in retrodiffusione; le misure si fanno generalmente con un obiettivo da 50 ingrandimenti che permette di sondare una zona delle dimensioni di 5 micrometri. Un laser ad Argon

passa attraverso un filtro interferenziale che assorbe i raggi plasma, quindi attraverso un'apertura confocale ed infine é inviato al microscopio.



**Figura 3.1** Spettrometro Raman XY.

Il microscopio é regolato in luce visibile in maniera tale che il fascio venga focalizzato leggermente al di sotto della zona da analizzare del campione (2.5 micrometri di profondità nel campione), per eliminare l'eventuale disturbo alle basse frequenze dovuto agli effetti diffusivi di superficie. Quando il laser viene focalizzato su questa zona, dei fotoni Raman vengono emessi in tutte le direzioni. Solo i fotoni emessi in retrodiffusione vengono focalizzati dall'obiettivo sulla fenditura di entrata del premonocromatore. Questo primo elemento elimina la componente elastica: esso é composto da quattro fenditure e due reticoli da 1800. Quindi il fascio diffuso viene disperso su un ultimo reticolo della parte detta spettrometro prima di arrivare ad una camera CCD raffreddata all'azoto liquido. Nella configurazione standard, la fenditura di entrata é regolata a 100 micrometri e quella di uscita a 300 micrometri. La camera

CCD EGG é munita di 1024 canali che permettono di registrare uno spettro su circa  $600\text{ cm}^{-1}$  a  $514\text{ nm}$ . La risposta della camera per un'eccitazione a  $514\text{ nm}$  tra  $20$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  é quasi costante: é possibile misurarla inviando un fascio di luce bianca sul microscopio. L'utilizzazione di una lama 1/2 onda all'entrata dello spettrometro permette di ruotare la polarizzazione del laser, rettilinea verticale, in una polarizzazione rettilinea orizzontale. La camera raccoglie principalmente la luce polarizzata verticalmente ma é possibile sistemare un polarizzatore verticale prima della camera in modo da non conservare questa polarizzazione. Si possono cosi' misurare spettri polarizzati VV (eccitazione verticale raccolta verticale) o VH (eccitazione verticale raccolta orizzontale).

Prima di registrare gli spettri dei campioni, come taratura, é stato acquisito lo spettro del silicio metallico, che presenta un picco Raman noto a  $520\text{ cm}^{-1}$ . Gli spettri polarizzati sono stati registrati su campioni in massa dei vetri, sia in polarizzazione parallela (VV) che perpendicolare (HV), mantenendo costante la polarizzazione del raggio diffuso (V). Il tempo di acquisizione dello spettro di ogni campione é stato di 10 min per la regione spettrale  $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  e 10 min per la regione spettrale  $600\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.3 Analisi termica differenziale DTA**

Il comportamento al riscaldamento dei vetri in condizioni non isoterme é stato studiato mediante analisi termica differenziale (DTA). Le

misure DTA sono state eseguite su campioni in massa, del peso di circa 30 mg, ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min, usando un'unità DTA ad alta temperatura, modello 404 M Netzsch. Come materiale di riferimento è stato utilizzato  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in polvere, che è stato anche aggiunto nel contenitore del campione allo scopo di migliorare lo scambio termico tra campione e contenitore. Le temperature caratteristiche determinate attraverso le curve DTA hanno una riproducibilità di  $\pm 1$  K.

### **3.4 Diffrazione dei raggi X**

La natura amorfa dei vetri iniziali così come l'identificazione delle fasi cristalline originatesi durante il riscaldamento non isoterma, sono state investigate mediante diffrazione dei raggi X di polveri. Campioni dei vetri iniziali e dei vetri riscaldati fino alla temperatura di chiusura di ogni picco DTA e poi rapidamente raffreddati sono stati finemente macinati in un mortaio di agata e sottoposti a diffrazione dei raggi X in un diffrattometro per polveri Philips PW 1710 che utilizza la radiazione  $\text{CuK}\alpha$ .

### **3.5 Microscopia elettronica a scansione SEM**

La microstruttura dei vetri studiati è stata investigata mediante microscopia elettronica a scansione, SEM, usando un microscopio Leica Cambridge S-440. E' stata messa a punto, per ciascun sistema studiato, una metodologia di preparazione dei campioni, al fine di ottimizzare la qualità dell'immagine SEM. I campioni sono stati fratturati in modo da ottenere superfici quanto più regolari possibile, è infatti necessario che la

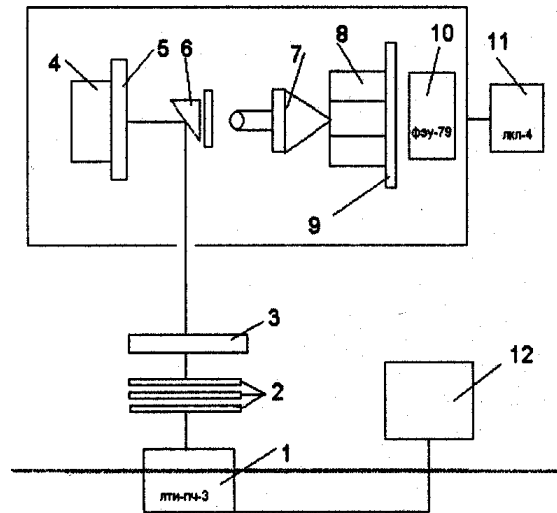
distanza del campione dal detector sia paragonabile in tutti i punti della superficie, al fine di ottenere un ingrandimento uniforme. I campioni sono stati poi trattati con una soluzione diluita di HF per metterne in evidenza le caratteristiche morfologiche. In particolare, i vetri KTP sono stati trattati con una soluzione di HF al 2.5% per 30 secondi, mentre i vetri KNS con una soluzione al 5.0% per 60 secondi. Tutti i campioni sono stati fissati al portacampione con scotch grafítico conduttivo e la superficie di osservazione è stata ricoperta con un film di oro. Infine, per migliorare la conduttività di campioni che presentavano un maggiore spessore, è stato ritenuto opportuno rivestire di scotch conduttivo di grafite anche le superfici laterali.

### **3.6 Generazione di seconda armonica**

L'attività ottica non lineare del secondo ordine dei campioni studiati è stata misurata, a temperatura ambiente, usando un laser allo stato solido Nd:YAG, operante nella modalità Q-switched, con una lunghezza d'onda del raggio fondamentale  $\lambda_{\omega} = 1.064 \mu\text{m}$ , una durata dell'impulso di 40 ps, un'energia dell'impulso di 1 mJ e una frequenza di ripetizione dell'impulso di 12.5 Hz. E' stato usato un prisma per cambiare la polarizzazione del laser e sono stati usati filtri per bloccare la luce laser fondamentale così che solo i segnali SHG potessero raggiungere il collettore (PMT). Per evitare le difficoltà nella caratterizzazione dell'SHG in campioni di differente grado di trasparenza, sono state eseguite misure sia in trasparenza che in riflessione [29]. Come riferimento è stato utilizzato

$\alpha$ -quarzo, per cui l'intensità del segnale SHG,  $I_{2\omega}$ , rappresenta il rapporto tra quella del campione analizzato e quella dello standard  $\alpha$ -quarzo [29].

Una rappresentazione schematica dell'apparecchiatura utilizzata per le misure di SHG in geometria di riflessione è riportata in Figura 3.2. L'apparecchiatura utilizzata per le misure in geometria di trasmissione differisce da quella illustrata per il fatto che il raggio laser incide sulla superficie del campione, lo attraversa e viene raccolto dalla parte opposta.



**Figura 3.2** Apparecchiatura utilizzata per le misure di SHG. 1. Laser Nd:YAG, 2. Sistema di attenuatori, 3. Filtro della luce rossa, 4. Contenitore del campione, 5. Campione, 6. Lenti riflettenti, 7. Lenti convergenti, 8. Condensatore, 9. Filtro a interferenza, 10. Tubo fotomoltiplicatore, 11. XY-registratore, 12. Clock system.

## Capitolo 4

### Il sistema $K_2O-TiO_2-P_2O_5$

#### 4.1 I vetri $K_2O-TiO_2-P_2O_5$

Il sistema  $K_2O-TiO_2-P_2O_5$  (KTP) suscita grande interesse grazie alla possibilità di preparare, a partire da vetri, nanostrutture contenenti nanocristalli ferroelettrici di potassio titanil fosfato ( $KTiOPO_4$ ) poiché questi cristalli hanno coefficienti ottici non lineari molto elevati, elevata soglia di danneggiamento ottico, ampi angoli di accettazione e proprietà di “phase-matching” termicamente stabili [30, 31].

Tuttavia l’ottenimento di vetri aventi composizione vicina a quella del cristallo risulta difficile mediante la tecnica di fusione e tempra in quanto il contenuto di ossidi formatori nella stechiometrica del cristallo risulta essere basso. Per superare questo inconveniente, Li et al. [24, 32] hanno utilizzato una diversa tecnica di sintesi, la tecnica sol-gel, ottenendo compositi vetro-cristallo in cui cristalliti della fase attiva, aventi dimensioni inferiori a 100 nm, erano dispersi nella matrice vetrosa costituita da  $SiO_2$ . Essi hanno ottenuto compositi fase attiva- $SiO_2$  di diversa composizione ed, in particolare, hanno riscontrato un elevato segnale SHG per il composito contenente il 20% in moli della fase attiva dispersa nella matrice semi-trasparente di  $SiO_2$  [24, 32].

Sigaev et al. [25] hanno invece ottenuto vetri di composizione vicina a quella della fase attiva mediante la tecnica di fusione e tempra. Ciò è stato



reso possibile aumentando il contenuto di ossidi formatori nella composizione del vetro mediante opportune aggiunte di  $P_2O_5$  e di  $SiO_2$ . Essi hanno così ottenuto, per mezzo di opportuni trattamenti termici a temperature prossime alla  $T_g$ , campioni trasparenti aventi attività ottica non-lineare del secondo ordine.

## 4.2 I vetri studiati

In questo lavoro sono state preparate, mediante fusione e tempra, due serie di vetri aventi composizioni vicine a quella della fase  $KTiOPO_4$ . L'ottenimento dei vetri è stato reso possibile aggiungendo alla composizione stechiometrica della fase attiva ( $K_2O$   $2TiO_2$   $P_2O_5$ ) diverse quantità dell'ossido formatore  $SiO_2$  (Si) (serie 1) e del sistema vetroso  $K_2O$   $2B_2O_3$   $7SiO_2$  (KBS) (serie 2) la cui struttura è contraddistinta da un elevato grado di reticolazione [33].

Le composizioni dei vetri appartenenti alle due serie possono essere espresse, rispettivamente, dalle seguenti formule generali:  $(100-x)KTP-xSi$ , dove  $x = 8, 10, 12$  e  $20$  mol% e  $(100-x)KTP-xKBS$  dove  $x = 5, 10, 15$  e  $20$  mol%. Tutti i vetri sono stati preparati da reagenti di elevata purezza  $K_2CO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $SiO_2$  e  $H_3BO_3$ . Miscele accuratamente mescolate dei reagenti in polvere, pesati per produrre 30 g di ciascun vetro, sono state fuse a  $1480^\circ C$  nel caso della serie 1 e a temperature variabili nell'intervallo  $1440 - 1450^\circ C$  nel caso della serie 2, usando crogioli di corindone. I fusi sono stati omogeneizzati per circa 1 h alla temperatura di fusione.

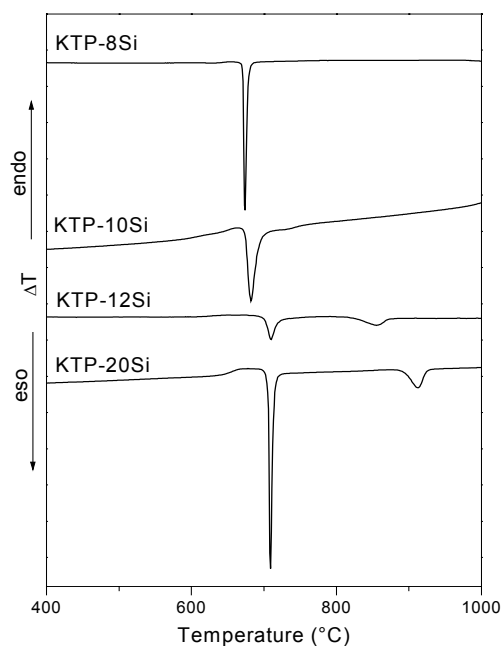
L'ottenimento dei vetri della serie 1 e della serie 2 con basso contenuto di KBS ha richiesto una tempra rapida, eseguita tra due piastre di ottone ottenendo campioni di spessore variabile tra 1 e 2 mm, mentre i vetri con alto contenuto di KBS hanno richiesto una tempra più lenta consentendo di ottenere campioni dello spessore di 1 cm.

#### **4.3 I vetri ( $K_2O$ $2TiO_2$ $P_2O_5$ ) – $SiO_2$**

Sono stati ottenuti vetri trasparenti, esenti da inclusioni e lievemente colorati di giallo per tutte le composizioni, tranne che per il campione KTP-20Si che si presenta opaco e vistosamente disomogeneo.

#### **Comportamento al riscaldamento in condizioni non-isoterme**

In Figura 4.1 sono riportate le curve DTA registrate su campioni in massa dei vetri KTP-8Si, KTP-10Si, KTP-12Si e KTP-20Si non sottoposti ad alcun trattamento termico (vetro iniziale). Tutte le curve esibiscono una variazione di pendenza della linea di base che può essere attribuita alla transizione vetrosa. Per il campione KTP-20Si questa variazione di pendenza è chiaramente visibile, mentre per gli altri campioni si osserva una deriva della linea di base in un ampio intervallo di temperatura (Fig. 4.1). Questo rende difficile un'accurata determinazione della temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ . Per ottenere valori riproducibili (entro un'incertezza  $\pm 5^\circ C$ ), si è scelto di considerare come valore di  $T_g$  quello ottenuto estrapolando il punto iniziale del cambiamento di pendenza della curva DTA ("extrapolate onset").



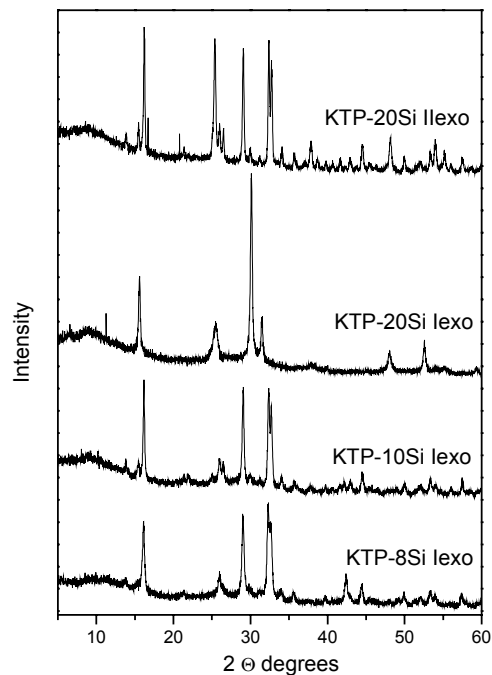
**Figura 4.1** Curve DTA dei vetri KTP-Si, registrate in aria alla velocità di riscaldamento di 10 K/min.

In questo limite di incertezza, i quattro vetri, nonostante la loro differente composizione nominale, esibiscono lo stesso valore di  $T_g$  (634°C), come mostrato in Tabella 4.1 dove sono anche riportate le temperature dei picchi esotermici di cristallizzazione. Il fatto che vetri di composizione diversa esibiscano lo stesso valore di  $T_g$  potrebbe suggerire che la loro microstruttura sia disomogenea. Indagini di microscopia elettronica a scansione (SEM) hanno evidenziato, ad eccezione del vetro KTP-20Si, una microstruttura uniforme nei limiti di ingrandimento esplorati. Tuttavia, non si può escludere che la matrice amorfa di questi vetri sia disomogenea su scala nanometrica.

**Tabella 4.1** Temperature di transizione vetrosa,  $T_g$ , e temperature di cristallizzazione,  $T_{cr}$ , dei vetri KTP-Si.

Campione	$T_g$ (°C)	$T_{cr1}$ (°C)	$T_{cr2}$ (°C)
KTP-8 Si	634	674	-
KTP-10Si	634	682	-
KTP-12Si	634	710	856
KTP-20Si	634	710	912

Le curve DTA dei vetri KTP-8Si e KTP-10Si esibiscono un unico picco esotermico appena sopra  $T_g$ , a 674°C e 682°C rispettivamente, che si presenta più stretto e intenso per il vetro KTP-8Si. L'analisi degli spettri di diffrazione dei raggi-X, registrati su campioni dei due vetri riscaldati nel forno DTA fino alla temperatura di fine picco e poi rapidamente raffreddati, ha consentito di associare questi effetti termici alla precipitazione nella matrice amorfa di cristalli della fase  $\text{KTiOPO}_4$  (JCPDS scheda n. 350802) (Fig. 4.2). Al contrario, le curve DTA dei vetri KTP-12Si e KTP-20Si mostrano due picchi esotermici (Fig. 4.1). Il primo avviene alla stessa temperatura per entrambi i vetri, 710°C, ed è associato alla cristallizzazione di una fase finora non identificata (Fig. 4.2). Il secondo picco si trova a 856°C per il vetro KTP-12Si e a 912°C per il vetro KTP-20Si ed è associato alla cristallizzazione della fase  $\text{KTiOPO}_4$ , che quindi avviene a temperature più alte rispetto ai primi due vetri della serie.

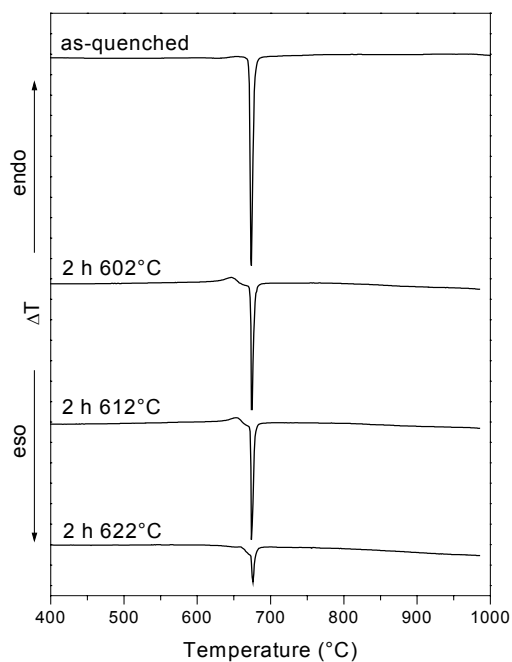


**Figura 4.2** Profili di diffrazione XRD di campioni dei vetri KTP-Si riscaldati fino alla temperatura di fine primo picco (I exo) e di fine secondo picco (II exo) esotermico DTA.

E' da notare che la cristallizzazione della fase attiva  $\text{KTiOPO}_4$  in tutti i 4 vetri comporta la perdita della trasparenza iniziale.

### Crescita di nanostrutture

Sulla base dei risultati ottenuti si è scelto di sottoporre il vetro KTP-8Si a trattamenti termici eseguiti a temperature prossime alla  $T_g$  al fine di ottenere un campione nanostrutturato trasparente costituito da nanocristalli della fase attiva dispersi nella matrice amorfa. Infatti, per questo vetro, la fase attiva cristallizza a temperatura più bassa e con un maggiore grado di cristallinità rispetto a quanto avviene per le altre

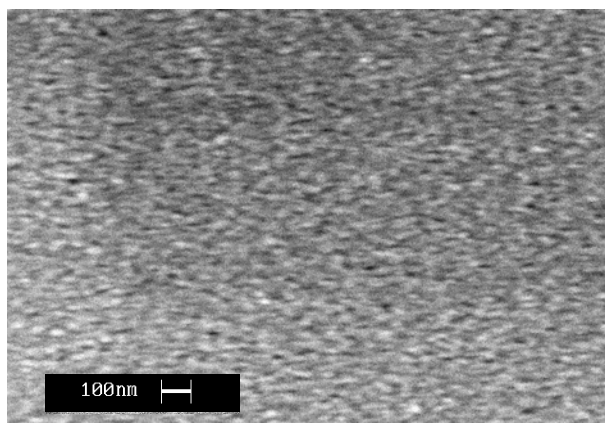


**Figura 4.3** Curve DTA, registrate in aria a 10 K/min, del vetro iniziale KTP-8Si e dei campioni dello stesso vetro trattati per 2 h a diverse temperature.

composizioni. In particolare sono stati effettuati trattamenti termici della durata di 2 h alle temperature di: 602, 612, 622 e 632°C.

Il primo trattamento termico è stato eseguito a 632°C, ottenendo un campione opaco e completamente cristallizzato, come confermato dall'aspetto del suo profilo di diffrazione, che è quello della fase  $\text{KTiOPO}_4$ , e dalla mancanza del relativo picco di cristallizzazione sulla sua curva DTA. Pertanto i successivi trattamenti termici sono stati eseguiti a temperature più basse. Il campione trattato a 622°C appare opalescente suggerendo che esso sia parzialmente cristallizzato, come attestato dal suo spettro XRD che mostra pochi picchi di bassa intensità sul profilo

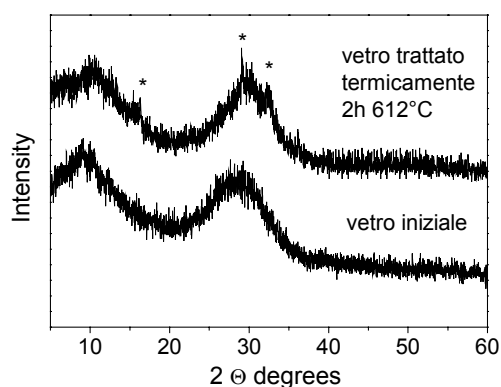
amorfo. Inoltre nel suo termogramma l'intensità del picco di cristallizzazione appare più bassa rispetto a quella riscontrata per il vetro iniziale, come mostrato in Figura 4.3, dove vengono confrontate le curve DTA dei campioni sottoposti al trattamento termico con quella del vetro iniziale. I campioni trattati a temperature più basse, 612 e 602°C, appaiono trasparenti e completamente incolori. Inoltre la maggiore differenza tra le loro curve DTA e quella del vetro iniziale concerne l'intervallo della transizione vetrosa (Fig. 4.3). Infatti, per i campioni trattati viene osservata una netta variazione di pendenza, al contrario di quanto avviene per il vetro iniziale. Questo risultato suggerisce che i trattamenti termici a bassa temperatura originano modificazioni strutturali che riguardano soprattutto la matrice amorfa del vetro KTP-8Si. Questa ipotesi è stata suffragata dall'indagine microstrutturale eseguita mediante la microscopia elettronica a scansione.



**Figura 4.4** Immagine SEM del campione trattato per 2 h a 612°C del vetro KTP-8Si.

Infatti l'immagine SEM del campione trasparente trattato per 2 h a 612°C, Figura 4.4, mostra che la sua microstruttura è caratterizzata da disomogeneità di dimensioni nanometriche uniformemente disperse nella matrice amorfa. L'immagine SEM del vetro iniziale non viene riportata, ma va sottolineato che essa presenta il tipico aspetto di un vetro omogeneo.

Il confronto tra i profili di diffrazione dei campioni del vetro iniziale e quello trattato 2h a 612°C è mostrato in Figura 4.5. E' visibile soltanto un lieve cambiamento del profilo, dopo il trattamento, che consiste nella comparsa di tre riflessi di debole intensità sullo sfondo amorfo.



**Figura 4.5** Profili di diffrazione XRD del vetro iniziale KTP-8Si e del campione trattato per 2 h a 612°C .

Tuttavia le posizioni di questi riflessi corrispondono a quelle dei riflessi più intensi della fase  $\text{KTiOPO}_4$ . Per questo è possibile dedurre che trattamenti termici in questo intervallo di temperatura possono originare la crescita di una nanostruttura cristallina, costituita da cristalli nanometrici della fase attiva dispersi nella matrice amorfa del vetro. I dati ottenuti indicano quindi che, per il vetro KTP-8Si, è possibile controllare il processo di



nanstructuring attraverso opportuni trattamenti termici e produrre così campioni nanocristallini trasparenti.

Lo stesso comportamento è stato osservato anche per il vetro KTP-10Si, mentre per il vetro KTP-12Si il differente comportamento al riscaldamento ostacola la possibilità di produrre precipitazione di nanocristalli della fase attiva nella matrice amorfa.

## Conclusioni

Sono stati sintetizzati vetri di composizione molare  $92(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{-}8\text{SiO}_2$ ,  $90(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{-}10\text{SiO}_2$ ,  $88(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{-}12\text{SiO}_2$  e  $80(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{-}20\text{SiO}_2$ , che si presentano trasparenti eccetto il vetro  $80(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{-}20\text{SiO}_2$ . Questi vetri esibiscono un differente comportamento alla cristallizzazione non-isoterma: i vetri  $92(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{-}8\text{SiO}_2$  e  $90(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{-}10\text{SiO}_2$  cristallizzano in un singolo stadio formando solo  $\text{KTiOPO}_4$ , mentre i vetri  $88(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{-}12\text{SiO}_2$  e  $80(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{-}20\text{SiO}_2$  cristallizzano in due stadi producendo inizialmente una fase non identificata e poi, a temperature più alte,  $\text{KTiOPO}_4$ .

Trattamenti termici eseguiti sul vetro KTP-8Si a temperature prossime alla  $T_g$  producono campioni trasparenti, la matrice vetrosa dei quali contiene una nanostruttura cristallina della fase  $\text{KTiOPO}_4$ .

#### 4.4 I vetri ( $K_2O$ $2TiO_2$ $P_2O_5$ ) - ( $K_2O$ $2B_2O_3$ $7SiO_2$ )

L'aggiunta di  $K_2O$   $2B_2O_3$   $7SiO_2$  (KBS) alla composizione stechiometrica della fase attiva ( $K_2O$   $2TiO_2$   $P_2O_5$ ) ha condotto all'ottenimento di vetri trasparenti di colore giallo senza inclusioni le cui composizioni sono elencate in Tabella 4.2 insieme alle temperature caratteristiche derivate dalle rispettive curve DTA.

**Tabella 4.2** Temperature di transizione vetrosa,  $T_g$ , e temperature di cristallizzazione,  $T_{cr}$ , dei vetri KTP-KBS studiati.

Campione	$T_g(^{\circ}C)$	$T_{cr1} (^{\circ}C)$	$T_{cr2} (^{\circ}C)$	$(T_{cr1}-T_g) (^{\circ}C)$
KTP-5KBS	602	731 <sup>a</sup>	873 <sup>c</sup>	129
KTP-10 KBS	600	689 <sup>a</sup>	788 <sup>c</sup>	89
KTP-15 KBS	600	689 <sup>b</sup>	790 <sup>d</sup>	89
KTP-20 KBS	618	712 <sup>b</sup>	850 <sup>d</sup>	94

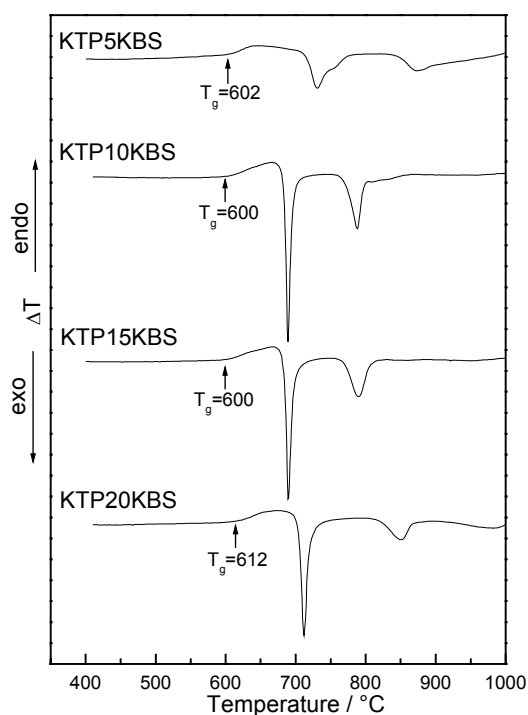
<sup>a</sup> Fasi che cristallizzano: UTP e  $TiO_2$  (anatase). <sup>b</sup> Fasi che cristallizzano: UTP.

<sup>c</sup> Fasi che cristallizzano: KTP e  $TiO_2$  (anatase). <sup>d</sup> Fasi che cristallizzano: KTP.

Inoltre, poiché i vetri sono stati fusi in crogioli di corindone, si è determinato, mediante spettroscopia in assorbimento atomico, l'eventuale contenuto di Al nei vetri. I risultati hanno dimostrato che esso varia tra 3 e 4% in peso a seconda della composizione del vetro.

#### Comportamento al riscaldamento in condizioni non-isoterme

Le curve DTA di campioni in massa dei vetri iniziali sono mostrate in Figura 4.6. Tutte le curve esibiscono una variazione di pendenza che può essere attribuita alla transizione vetrosa.

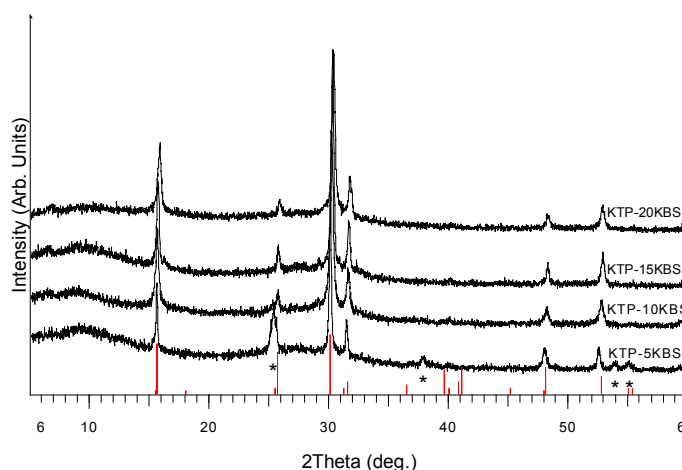


**Figura 4.6** Curve DTA, registrate in aria a 10 K/min, dei vetri iniziali KTP-KBS.

Come è noto, questa trasformazione allo stato solido avviene generalmente in uno stretto intervallo di temperatura, mentre per i vetri esaminati questo intervallo copre almeno 60°C. Anche in questo caso, per ottenere valori riproducibili (entro un'incertezza  $\pm 5$  °C), si è scelto di considerare come valore di  $T_g$  quello ottenuto estrapolando il punto iniziale del cambiamento di pendenza della curva DTA ("extrapolate onset"), come indicato dalle frecce in Fig. 4.6. E' stato trovato che, entro l'errore sperimentale, i vetri con contenuto di KBS fino a 15 mol% esibiscono lo stesso valore di  $T_g$  (circa 600°C), mentre il vetro KTP-20KBS mostra il

valore di  $T_g$  più alto (618°C). Anche se tutte le curve DTA mostrano due picchi esotermici di cristallizzazione, l'aspetto della curva DTA del vetro KTP-5KBS ha caratteristiche differenti da quelle degli altri vetri. In particolare, entrambi i picchi esotermici sono larghi e di intensità comparabile. Inoltre, il primo di essi si trova ad una temperatura notevolmente superiore alla  $T_g$  ed esibisce una spalla sul lato a più alta temperatura. Al contrario, per gli altri vetri il primo picco esotermico DTA si trova appena al di sopra di  $T_g$ , è stretto e ha intensità più elevata rispetto al secondo. Il massimo del secondo picco,  $T_{cr2}$ , si sposta ad alte temperature aumentando il contenuto di KBS. I dati termici sono riassunti in Tabella 4.2.

Le fasi che cristallizzano durante l'analisi termica sono state identificate mediante diffrazione dei raggi X. La Figura 4.7 mostra gli spettri XRD di campioni dei quattro vetri riscaldati nel forno DTA fin dopo il primo picco esotermico e successivamente rapidamente raffreddati. Sono presenti riflessi stretti sullo spettro dell'amorfo, del quale è ben distinguibile l'alone centrato a  $10^\circ$  di  $2\Theta$  (tipico di questo sistema vetroso). Lo spettro del vetro KTP-5KBS mostra picchi a valori di  $2\Theta$  circa uguali a:  $25.5^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $54^\circ$  e  $55.5^\circ$  (contrassegnati da asterischi) caratteristici della fase  $TiO_2$  anatase (scheda JCPDS n° 841286). Il principale picco dell'anatase (a  $2\Theta = 25.5^\circ$ ) appare anche nello spettro del campione KTP-10KBS, sebbene con un'intensità molto bassa, mentre non è presente negli altri spettri.

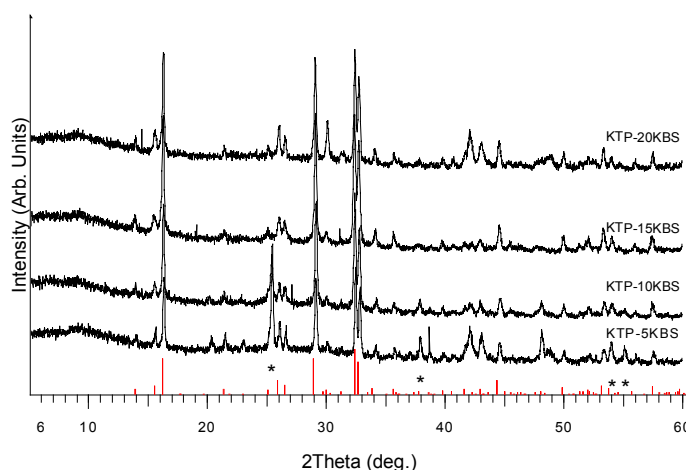


**Figura 4.7** Profili di diffrazione XRD registrati dopo il primo picco esotermico DTA. Gli asterischi rappresentano la fase  $\text{TiO}_2$  anatase (scheda JCPDS n° 841286). Come riferimento è riportato lo spettro della fase  $\text{EuAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  per mezzo di barre verticali.

Escludendo i picchi attribuiti all'anatase, in tutti gli spettri sono presenti picchi aventi le stesse posizioni e lo stesso rapporto tra le intensità (Fig. 4.7). Simili spettri di diffrazione sono stati riscontrati già nello studio dei vetri KTP-12Si e KTP-20Si (Fig. 4.2) e precedentemente in un vetro di composizione 56KTP-44 $\text{P}_2\text{O}_5$  (KTP-44P) [25]. Questo suggerisce che tutti questi riflessi appartengano ad una singola fase e, poiché questa fase è stata anche ottenuta dalla cristallizzazione non-isoterma di vetri di composizione KTP-12Si, KTP-20Si e KTP-44P [25], è possibile dedurre che essa non contiene B e Si. Nelle banche dati JCPDS e ICSD non ci sono fasi contenenti solo K, Ti e P che possano giustificare questo spettro. Estendendo la ricerca a tutti i composti (presenti nella banca dati) e considerando anche la presenza di Al nei vetri, proveniente dalla fusione in crogioli di corindone, sono stati trovati fosfati aventi spettri XRD simili a

quello dei vetri studiati. Queste fasi sono, per esempio,  $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{NdAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{EuAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  e  $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$ . I riflessi cambiano leggermente posizione e rapporto delle intensità in dipendenza della composizione della fase. Queste fasi sono denominate Crandalliti e presentano la formula generale  $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6$ , dove A è un catione grande (Na, K, Ag, etc.), mentre il sito B è occupato da Al, Fe, Cu o Zn in coordinazione ottaedrica. X è l'atomo di P o Si. L'ampia varietà di metalli che possono essere sistemati in questo tipo di struttura rende queste fasi molto interessanti per la ricerca di nuovi materiali e proprietà [34]. Come riferimento, in Figura 4.7, viene riportato lo spettro XRD della fase  $\text{EuAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  per mezzo di barre verticali. D'ora in poi questa fase verrà denominata come UTP (dall'inglese "unknown titanium-phosphate").

In Figura 4.8 sono riportati gli spettri XRD dei campioni dei quattro vetri riscaldati nel forno DTA fin dopo il secondo picco esotermico e successivamente rapidamente raffreddati. Tutti i picchi negli spettri dei campioni KTP-15KBS e KTP-20KBS (e quasi tutti quelli relativi ai campioni KTP-5KBS e KTP-10KBS) appartengono alla fase  $\text{KTiOPO}_4$  (JCPDS scheda n° 350802), mentre la fase UTP precedentemente formata scompare. Solo gli spettri dei campioni KTP-5KBS e KTP-10KBS mostrano anche la presenza di anatase. La quantità di anatase in questi campioni appare qualitativamente cresciuta rispetto a quanto osservato dopo il primo picco esotermico DTA (Fig. 4.7), mentre le dimensioni cristalline medie risultano maggiori.



**Figura 4.8** Profili di diffrazione XRD registrati dopo il secondo picco esotermico DTA. Gli asterischi rappresentano la fase  $\text{TiO}_2$  anatase (JCPDS scheda n° 841286). Come riferimento è riportato lo spettro della fase  $\text{KTiOPO}_4$  (JCPDS scheda n° 350802) per mezzo di barre verticali.

Per quanto riguarda le curve DTA mostrate in Fig. 4.6, la forma e la temperatura del primo picco esotermico del vetro KTP-5KBS differiscono fortemente da quelle riscontrate per il primo picco esotermico degli altri vetri. In particolare, per il vetro KTP-5KBS la differenza  $T_{\text{cr1}} - T_g$  esibisce il valore più alto (circa  $130^\circ\text{C}$ ) mentre essa mantiene lo stesso valore (circa  $90^\circ\text{C}$ ) per i vetri con più alto contenuto di KBS (Tabella 4.2). Sulla base dell'analisi dei dati XRD, queste osservazioni possono essere spiegate considerando che, in questo intervallo di temperatura, solo nel vetro KTP-5KBS cristallizza un significativo ammontare di anatase insieme con la fase UTP.

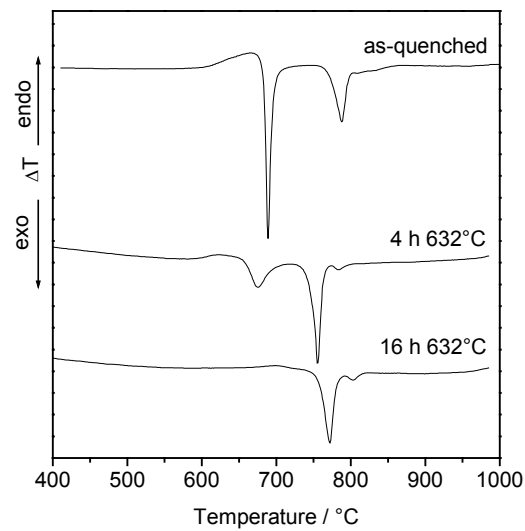
Come detto precedentemente, la precipitazione di cristalli UTP nella matrice amorfa avviene in tutti i vetri esaminati, indipendentemente dalla loro composizione ed è stata, inoltre, osservata anche nei vetri di

composizione KTP-12Si, KTP-20Si (Fig. 4.2) e KTP-44P [25]. Sulla base di questi dati e dei risultati descritti, il primo picco esotermico DTA può essere associato a due trasformazioni strutturali sovrapposte della matrice vetrosa: separazione di fase e cristallizzazione. Come è noto, questi processi sono entrambi sotto controllo diffusivo ed iniziano ad avvenire solo quando la viscosità del reticolo è sufficientemente bassa, cioè a temperature prossime alla transizione vetrosa [35]. L'abilità a controllare la formazione di disomogeneità nella matrice vetrosa su scala micro- o nano-metrica dipende dalla possibilità che questi processi avvengano in intervalli di temperatura differenti. Di conseguenza, poiché lo scopo ultimo di questo lavoro è quello di ottenere nanostrutture amorfe o cristalline con attività SHG, i vetri studiati sono stati sottoposti a trattamenti isotermitici a temperature prossime alla  $T_g$ .

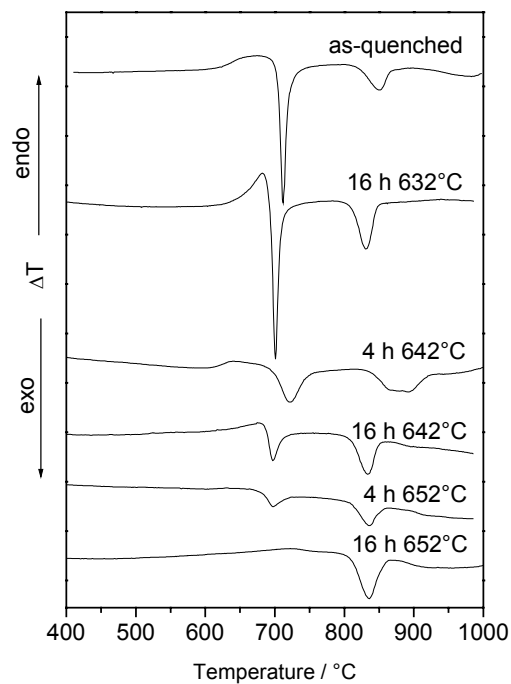
### **Crescita di nanostrutture ed SHG**

I vetri di composizione 90KTP-10KBS e 80KTP-20KBS sono stati sottoposti a trattamenti isotermitici per differenti tempi a temperature comprese negli intervalli delle rispettive transizioni vetrose. Le DTA dei campioni sottoposti a trattamento termico sono mostrate nelle Figure 4.9 e 4.10 insieme con quelle dei campioni dei vetri iniziali. Il vetro KTP-10KBS è stato trattato a 632°C per 4 e 16 h. Dopo 4 h di trattamento sono stati ottenuti campioni trasparenti e di colore giallo, al contrario dopo 16 ore sono stati ottenuti vetri opalescenti.





**Figura 4.9** Curve DTA, registrate in aria a 10 K/min, di campioni del vetro KTP-10KBS sottoposti a trattamento termico.



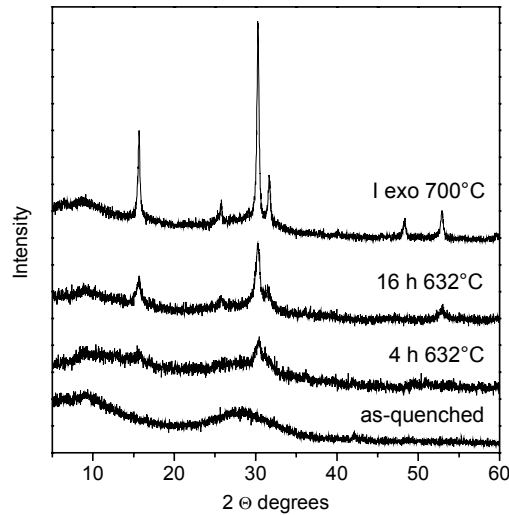
**Figura 4.10** Curve DTA, registrate in aria a 10 K/min, di campioni del vetro KTP-20KBS sottoposti a trattamento termico.

Il vetro KTP-20KBS è stato trattato a 632, 642 e 652°C per 4 e 16 h. I campioni trattati risultano trasparenti eccetto quello trattato a 652°C per 16 h, che appare opalescente.

I trattamenti termici a 632°C modificano fortemente il comportamento alla cristallizzazione non-isoterma del vetro KTP-10KBS. Infatti, la curva DTA del campione trattato per 4 h esibisce ancora due picchi esotermici, ma in questo caso l'intensità relativa e la forma di questi picchi sono invertite rispetto alla curva DTA del vetro iniziale (Fig. 4.9). Inoltre la curva DTA del campione trattato per 16 h mostra solo un picco esotermico, a circa 770°C, relativo alla cristallizzazione della fase  $\text{KTiOPO}_4$ , mentre il picco a più bassa temperatura scompare. Contrariamente a quanto avviene per il vetro KTP-10KBS, il maggiore effetto prodotto dal trattamento a 632°C per 16 h sul comportamento alla cristallizzazione non-isoterma del vetro KTP-20KBS concerne l'intervallo della transizione vetrosa (Fig. 4.10). Incrementando la temperatura dei trattamenti termici fino a 652°C viene osservato lo stesso comportamento del KTP-10KBS: l'intensità relativa del primo picco DTA decresce fino a scomparire dopo 16 h a 652°C, mentre il picco di cristallizzazione di KTP si sposta a temperature più basse (Fig. 4.10).

I profili di diffrazione dei campioni trattati a 632°C per 4 e 16 h del vetro KTP-10KBS sono mostrati in Figura 4.11, dove vengono anche riportati gli spettri del vetro iniziale e di un campione trattato nel forno DTA fino alla temperatura del primo picco esotermico. Il profilo del campione trattato 4 h mostra solo due picchi larghi e di bassa intensità a  $2\Theta = 15$  e

30°. Questi picchi corrispondono a quelli più intensi della fase incognita per la quale è stata proposta una struttura tipo Crandallite (UTP).

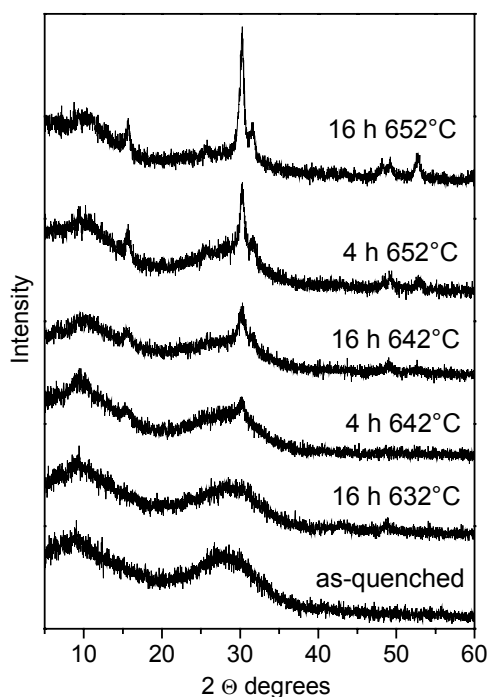


**Figura 4.11** Profili di diffrazione XRD del vetro KTP-10KBS.

Questo risultato indica che, a questo stadio, si osserva la crescita nella matrice amorfa di cristalli piccoli e non ben formati della fase UTP. Dopo 16 h di trattamento questi picchi appaiono più intensi e stretti suggerendo che un trattamento termico per tempi lunghi a 632°C migliora la cristallizzazione della fase UTP (Fig. 4.11). Questi risultati sono in accordo con i risultati dell'analisi termica (Fig. 4.9). Infatti, quando un trattamento isoterma conduce ad una parziale cristallizzazione della fase UTP in un campione, nel momento in cui esso viene sottoposto ad un successivo riscaldamento in un forno DTA, l'ulteriore ammontare di fase UTP cristallizzata risulterà molto piccolo e, conseguentemente, il relativo picco esotermico avrà un'intensità ridotta, proprio come mostrato in Fig. 4.9. Se, invece, il trattamento isoterma a cui è sottoposto il campione produce la

completa cristallizzazione della fase UTP, come accade dopo 16 h a 632°C, nessuna cristallizzazione di questa fase si osserverà in un successivo riscaldamento in un forno DTA ed il relativo picco esotermico scomparirà (Fig. 4.9).

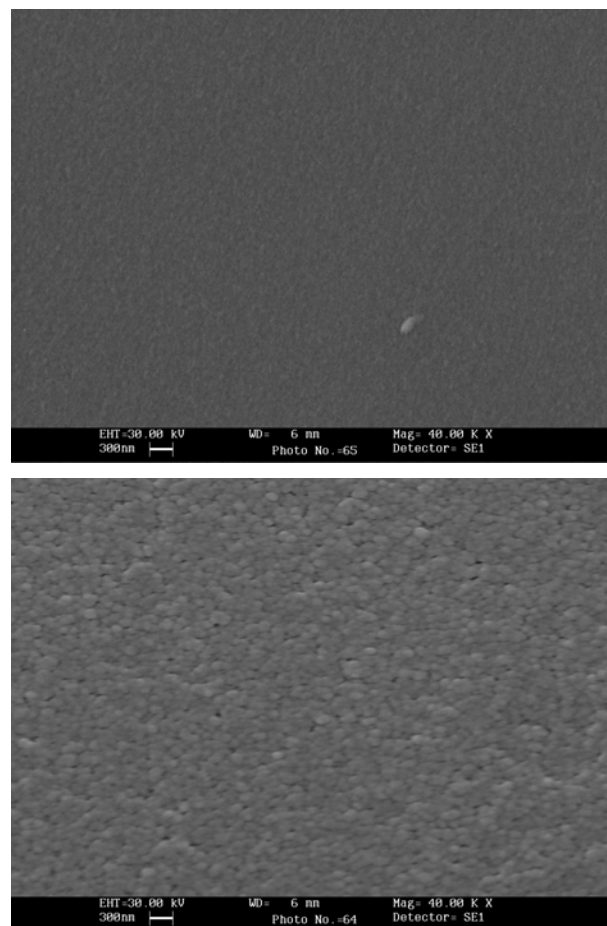
Gli spettri XRD dei campioni del vetro KTP-20KBS sottoposti a trattamento termico per 4 e 16 h alle temperature di 632, 642 e 652°C insieme a quello del campione del vetro iniziale sono mostrati in figura 4.12. In questo caso il trattamento a 632°C per 16 h non produce cristallizzazione, ma si osserva uno spettro molto simile a quello del vetro iniziale suggerendo che se sono avvenute trasformazioni strutturali queste riguardano la fase amorfa.



**Figura 4.12** Profili di diffrazione XRD dei campioni del vetro KTP-20KBS.

Questa ipotesi è stata confermata mediante un'indagine diretta con il microscopio elettronico a scansione. In Figura 4.13 vengono confrontate le

foto SEM del vetro iniziale e del campione sottoposto a trattamento termico per 16 h a 632°C. Il vetro iniziale, a questo ingrandimento (40000x), presenta una microstruttura molto fine che suggerisce la presenza di disomogeneità molto piccole, dell'ordine dei nanometri, mentre il campione trattato esibisce una ben evidente microstruttura non-omogenea formata da disomogeneità di forma approssimativamente sferica con dimensioni di circa 100 nm.



**Figura 4.13** Fotografie SEM di campioni del vetro KTP-20KBS: vetro iniziale (in alto); campione trattato per 16h a 632°C.

Questo risultato è in accordo anche con quanto precedentemente osservato nelle curve DTA, dove la maggiore differenza osservata tra la curva DTA del campione trattato e quella del vetro iniziale riguarda la zona della transizione vetrosa (Fig. 4.10).

Gli spettri XRD dei campioni del vetro KTP-20KBS trattati a temperature maggiori di 632°C mostrano pochi riflessi slargati sul fondo amorfo che corrispondono a quelli più intensi della fase UTP (Fig. 4.12). In particolare, per i campioni trattati a 642°C per 4 e 16 h l'intensità relativa è più bassa mentre la larghezza a metà altezza risulta maggiore dei riflessi osservati per i campioni trattati a 652°C per 4 e 16 h. Pertanto si può affermare che trattamenti termici eseguiti sul vetro KTP-20KBS a temperature superiori a 632°C producono la precipitazione nella matrice amorfa di nanocristalli della fase UTP, le cui dimensioni si accrescono all'aumentare del tempo e della temperatura del trattamento termico.

Poiché lo scopo principale di questo lavoro è quello di ottenere materiali nanostrutturati trasparenti, amorfi o cristallini, che esibiscono attività ottica non-lineare del secondo ordine, sulla base dei risultati finora esposti, il vetro di composizione KTP-20KBS risulta essere il più promettente in quanto per esso è possibile controllare l'entità del processo di separazione di fase e della cristallizzazione. Infatti il vetro iniziale, in accordo con precedenti dati SANS [36], appare disomogeneo su scala nanometrica ed è possibile, mediante un trattamento termico di 16 h a 632°C, accrescere le dimensioni di queste inomogeneità fino a circa 100

nm (Fig. 4.13). Trattamenti termici a temperature più elevate favoriscono, invece, la formazione di nanocristalli della fase incognita UTP, il cui

**Tabella 4.3** Intensità ( $I_{2\omega}$ ) SHG di campioni trattati termicamente del vetro KTP-20KBS.

campione	aspetto	$I_{2\omega}$
Vetro iniziale	trasparente	0.03
620°C-1h	trasparente	0.05
632°C-16h	trasparente	0.2
680°C-1h	opalescente	0.2
700°C-1h	Opaco	0.1
727°C-1h	Opaco	0.05
800°C-1h	opaco	0

accrescimento produce dapprima opalescenza e poi la completa opacità del campione. Questo comportamento si riflette sui valori di SHG misurati per i campioni di questo vetro sottoposti a diversi trattamenti termici, come mostrato in Tabella 4.3. Infatti il vetro iniziale già presenta un valore di  $I_{2\omega}$  pari a 0.03. Tale valore aumenta fino a raggiungere un massimo di  $I_{2\omega} = 0.2$  per poi diminuire e diventare zero per un campione trattato per 1h a 800°C.

L'esistenza di un segnale SHG, seppur di debole intensità, nel vetro iniziale insieme all'andamento riscontrato dei valori di  $I_{2\omega}$ , che non può essere associato alla crescita di una fase attiva nella matrice amorfa, sono stati interpretati adoperando un modello recentemente proposto da Sigaev

et al. [26] per spiegare un analogo andamento dei segnali SHG ritrovato in alcuni vetri del sistema  $K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ . Secondo questo modello, un segnale SHG in un materiale vetroso può insorgere se avvengono significative fluttuazioni dell'indice di rifrazione ossia se si verifica una significativa variazione della costante dielettrica,  $\epsilon$ , in funzione della distribuzione delle disomogeneità lungo una direzione assegnata:  $\Delta\epsilon/\Delta x$ . Come è noto, la presenza di disomogeneità in una matrice vetrosa provoca variazioni della composizione locale rispetto a quella media del vetro, rendendo le zone di interfaccia tra disomogeneità e matrice sede di discontinuità della composizione chimica, della polarizzabilità tra le due fasi e, quindi, dell'indice di rifrazione, ( $n^2 = \epsilon$ ). Pertanto l'esistenza di attività SHG scaturisce da una interazione tra la suscettività non lineare del terzo ordine e la modulazione spaziale della polarizzabilità lineare. [26].

In accordo con questo modello il debole segnale SHG nel vetro iniziale è dovuto alla variazione quasi periodica del rapporto  $\Delta\epsilon/\Delta x$  come conseguenza della sua struttura fine a livello nanometrico. I trattamenti termici a bassa temperatura provocano un aumento del segnale SHG come conseguenza dell'aumento delle dimensioni delle disomogeneità, che mantenendosi ben al di sotto della lunghezza d'onda della luce visibile, consentono di conservare la trasparenza del campione. Incrementando la temperatura la crescita delle disomogeneità continua, ma, simultaneamente, inizia la cristallizzazione della fase incognita UTP, che non sembra mostrare attività in quanto l'intensità del segnale SHG



diminuisce al crescere della dimensione di questi cristalliti. Il procedere della cristallizzazione produce un cambiamento della composizione della matrice vetrosa che comporta la distruzione della sua nanostruttura quasi periodica. Come conseguenza l'attività SHG scompare.

## Conclusioni

Sono stati ottenuti vetri trasparenti di colore giallo aventi composizioni molari  $95(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 5(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2)$ ,  $90(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 10(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2)$ ,  $85(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 15(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2)$  e  $80(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 20(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2)$ .

Durante il riscaldamento in condizioni non-isoterme tutti i vetri esaminati cristallizzano in due stadi. Nel primo si osserva la cristallizzazione di una fase finora non identificata per la quale è stata proposta una struttura tipo Crandallite  $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Nel secondo stadio, invece, si osserva la cristallizzazione della fase  $\text{KTiOPO}_4$ .

Per il vetro  $80(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 20(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2)$  è possibile ottenere, mediante opportuni trattamenti termici, campioni amorfi trasparenti contraddistinti da una struttura disomogenea a livello nanometrico (nanostruttura), che esibiscono attività ottica non lineare del secondo ordine.

## Capitolo 5

### Il sistema $K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$

#### 5.1 I vetri $K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$

L'interesse per lo studio del sistema  $K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$  (KNS) nasce dalla possibilità di ottenere vetri e vetro-ceramici a base di fasi polari quali  $KNbO_3$ ,  $KNbSi_2O_7$  e  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  che esibiscono proprietà elettroottiche e ottiche non-lineari [37-45, 46].

Questo sistema mostra un'ampia regione di formazione del vetro, che si estende fino a bassi contenuti di  $SiO_2$  (20 mol%) [38]. Infatti, l'ossido di niobio si comporta come un formatore di reticolo intermedio assumendo nella struttura del reticolo anionico una coordinazione ottaedrica, rafforzandone così il grado di reticolazione [38].

Le proprietà elettro-ottiche di vetri a base di niobio-silicati e niobio-fosfati contenenti cationi fortemente polarizzabili sono state studiate da Lipovskii et al [39-41]. Essi hanno proposto che le proprietà funzionali di questi materiali siano da ricondurre non tanto alla concentrazione dei cationi polarizzabili nel vetro ma all'esistenza, nella matrice vetrosa, di regioni ordinate che si originano da fluttuazioni di densità. Queste regioni, che non hanno dei veri confini di fase, si estendono su scala nanometrica (1-2 nm) e posseggono un ordine locale a corto raggio simile a quello

riscontrato nella corrispondente fase cristallina attiva, giocando un ruolo di pre-nuclei durante l'ottenimento di vetro-ceramici elettro-ottici [41].

La possibilità di controllare le proprietà funzionali di un materiale vetroso, appartenente a questo sistema, in relazione alla capacità di controllare le trasformazioni strutturali, su scala nanometrica, che avvengono nella sua matrice amorfa a seguito di opportuni trattamenti termici suscita, pertanto, un forte interesse. Vari autori [21, 22, 26, 39-45] hanno studiato il meccanismo di formazione di disomogeneità in niobio-silicati vetrosi attraverso varie tecniche quali lo scattering dei raggi X a basso (SAXS) [42, 43] e alto (XRD) angolo [42, 21, 22, 26], la microscopia elettronica [19, 20] e la generazione di seconda armonica [21, 26, 44], fornendone una descrizione che è riconducibile a due principali meccanismi: in uno il fenomeno viene descritto come uno stadio iniziale della cristallizzazione [40], nell'altro viene considerato come una separazione di fase di tipo *binodale* [26, 44].

## 5.2 I vetri studiati

Sono stati preparati vetri aventi rapporto molare  $K_2O/Nb_2O_5$  pari a 1 e contenuto di  $SiO_2$  nell'intervallo compreso tra la composizione stechiometrica della fase  $KNbSi_2O_7$  (66.6 mol%) e quella della fase  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  (40 mol%) e vetri aventi rapporto molare  $K_2O/Nb_2O_5$  diverso da 1 e  $SiO_2$  pari a 50 mol%. Le composizioni molari dei vetri studiati sono elencate in Tabella 5.1. Tutti i vetri sono stati preparati da reagenti di elevata purezza  $KNO_3$ ,  $Nb_2O_5$  ed  $SiO_2$ .

**Tabella 5.1** Composizione e temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ , dei vetri studiati.

Composizione (mol%)			$T_g / ^\circ\text{C}$
K <sub>2</sub> O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	
16.7	16.7	66.6	733
18.2	18.2	63.6	724
23	23	54	693
24	24	52	688
25	25	50	688
23	27	50	684
27	23	50	674
30	30	40	657

Miscele accuratamente mescolate dei reagenti in polvere, pesati per produrre 300 g di ciascun vetro, sono state fuse a temperature comprese nell'intervallo 1530-1560°C, usando crogioli di corindone. I fusi sono stati tenuti a queste temperature per 1.5 h allo scopo di renderne quanto più omogenea possibile la composizione.

I vetri sono stati poi raffreddati versando ciascun fuso in un altro crogiolo e poi ricotti a temperature vicine alle relative  $T_g$ , determinate dalle curve DTA. Dai vetri ottenuti sono stati tagliati piccoli campioni in massa, aventi una grandezza adatta per le misure DTA, Raman e SEM. Parte dei vetri è stata finemente macinata in un mortaio di agata e usata come campione in polvere per le misure XRD ed FTIR.

Il comportamento al riscaldamento dei vetri KNS 16.7-16.7-66.6, 18.2-18.2-63.6 e 25-25-50 è stato già studiato precedentemente [21, 22].

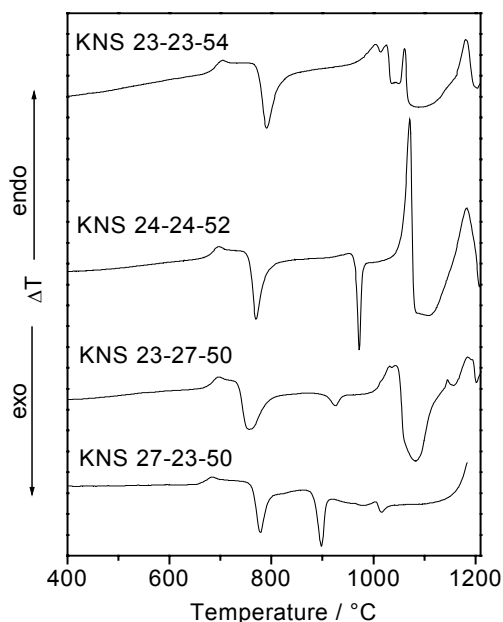
I primi due vetri non cristallizzano durante il riscaldamento, mentre il terzo cristallizza in due stadi, dando una fase cristallina non identificata al primo stadio che si trasforma completamente nella fase  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  al secondo stadio di cristallizzazione. Pertanto, lo studio del comportamento al riscaldamento, riportato di seguito, riguarda i vetri aventi composizioni molari 23-23-54, 24-24-52, 23-27-50 e 27-23-50.

Di tutti i vetri riportati in Tabella 5.1 è stata studiata la struttura, mediante spettroscopia Raman e FTIR, allo scopo di individuare l'influenza della composizione chimica e dei trattamenti termici sull'ottenimento di vetri nanostrutturati trasparenti, in un intervallo di composizione compreso tra quelle stechiometriche delle fasi ternarie  $KNbSi_2O_7$  e  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ . A tal fine la struttura dei vetri 16.7-16.7-66.6 e 30-30-40 è stata studiata come riferimento, avendo essi composizione stechiometrica delle due fasi.

### **Comportamento al riscaldamento in condizioni non-isoterme**

a) L'ispezione con un stereomicroscopio (ingrandimento 50x) conferma che tutti i vetri ottenuti sono trasparenti, senza inclusioni o bolle, nonostante le loro composizioni nominali appartengano alla regione di separazione di fase trovata da Vernacotola e Shelby [38] per lo stesso sistema. D'altra parte, gli stessi autori usano miscele di partenza più piccole e diverse condizioni di raffreddamento del fuso. La natura amorfa dei vetri studiati è stata accertata attraverso diffrazione dei raggi X.

Le curve DTA dei vetri iniziali sono riportate in Figura 5.1. Tutte le curve esibiscono un cambiamento di pendenza della linea di base che può essere attribuito alla transizione vetrosa.



**Figura 5.1** Curve DTA, registrate in aria a  $10 \text{ Kmin}^{-1}$ , di campioni in massa dei vetri iniziali.

La temperatura del punto di flesso in corrispondenza del cambiamento di pendenza delle curve DTA è stata letta come temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$  (Tabella 5.1). La riproducibilità dei valori di  $T_g$  è pari a 2K.

Ciascuna curva DTA mostra un unico cambiamento di pendenza della linea di base (Fig. 5.1), come di solito avviene nel caso di vetri omogenei, anche se ciò non esclude la possibilità che la matrice amorfa possa essere non omogenea su scala nanometrica [22]. L'andamento dei valori di  $T_g$  rispecchia il contenuto di ossidi formatori nella composizione dei vetri, infatti il vetro 23-23-54 esibisce il più alto valore di  $T_g$  ( $693^\circ\text{C}$ ) in

accordo con l'alto contenuto di  $\text{SiO}_2$ . Analogamente, sebbene i vetri 23-27-50 e 27-23-50 contengano un uguale ammontare di  $\text{SiO}_2$ , il valore di  $T_g$  del vetro 23-27-50 ( $684^\circ\text{C}$ ) è più elevato di quello del vetro 27-23-50 ( $674^\circ\text{C}$ ) in accordo con il contenuto di ossido di niobio (Tabella 5.1).

Le caratteristiche del comportamento alla devetrificazione dei vetri studiati sono riassunte in Tabella 5.2. Tutte le curve DTA riportate in Figura 5.1 esibiscono tre picchi esotermici ed uno endotermico a circa  $1180^\circ\text{C}$ , mentre un picco endotermico addizionale è presente nelle curve DTA dei vetri 23-23-54 e 24-24-52. In particolare, la curva DTA del vetro 24-24-52 esibisce due picchi esotermici a  $770$  e  $972^\circ\text{C}$  seguiti da due endotermici a  $1071$  e  $1182^\circ\text{C}$  nel mezzo dei quali si trova un largo picco esotermico a  $1110^\circ\text{C}$  (Fig. 5.1).

**Tabella 5.2** Temperature ( $^\circ\text{C}$ ) dei massimi dei picchi letti dalle curve DTA registrate a  $10\text{ K/min}$ .

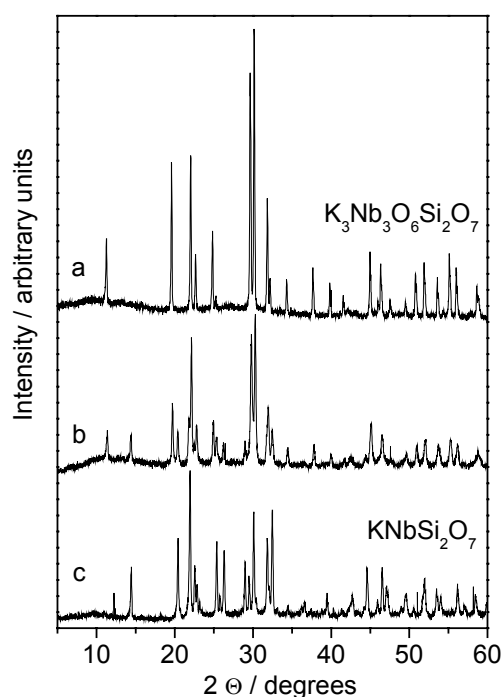
Sample / KNS	$T_{\text{exo-I}}$	$T_{\text{exo-II}}^{(a)}$	$T_{\text{endo-I}}^{(b)}$	$T_{\text{exo-III}}^{(c)}$	$T_{\text{endo-II}}^{(d)}$
23-23-54	791	1014	1060	1090	1181
24-24-52	770	972	1071	1110	1182
23-27-50	757	923	-	1077	1184
27-23-50	778	898	-	1016	1184

<sup>(a)</sup>UP, picco di cristallizzazione; <sup>(b)</sup>UP, picco di fusione;

<sup>(c)</sup> $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ , picco di cristallizzazione; <sup>(d)</sup> $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ , picco di fusione.

Questa curva mostra numerose analogie con quella del campione trattato termicamente  $10\text{ h}$  a  $688^\circ\text{C}$  del vetro KNS 25-25-50 (KN2S) [22] eccetto

che per la forma dei picchi esotermici I e III. Per il vetro 24-24-52, il terzo picco esotermico è più largo rispetto al campione trattato del vetro KN2S, mentre il contrario avviene per il primo picco [22]. Nonostante queste differenze, l'analisi XRD dimostra che, in corrispondenza del terzo picco esotermico (Fig. 5.2, traccia a), cristallizza la stessa fase trovata nel vetro KN2S trattato 10 h a 688°C [22] che può essere identificata come  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  [60].



**Figura 5.2** Profili XRD, (a): campione del vetro 24-24-52 riscaldato fino a 1100°C (III picco esotermico DTA); (b): campione del vetro 23-27-50 riscaldato fino a 1050°C e tenuto a 1050°C per 5 h; (c): campione del vetro KN2S riscaldato fino a 1100°C e tenuto a 1100°C per 15 h.

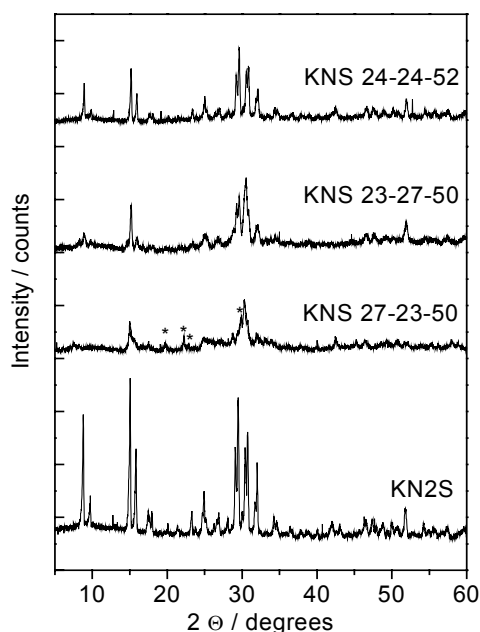
Questa fase si trasforma in cristalli della fase  $KNbSi_2O_7$  attraverso un successivo trattamento termico prolungato a 1100°C (Fig. 5.2, traccia c). La trasformazione della fase  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  nella  $KNbSi_2O_7$  dopo 3 h a



1050°C non è stata osservata da Tanaka et al. [44]. Al contrario, questa trasformazione è stata osservata in qualche misura per tempi di trattamento più lunghi, dopo 4 h a 1100°C per il vetro KN2S [22] o dopo 5 h a 1050°C per il vetro 23-27-50 (Fig. 5.2, traccia b). Questa trasformazione appare molto lenta e risulta completa dopo 15 h a 1100°C per il vetro KN2S (Fig. 5.2, traccia c). Questa trasformazione è molto lenta in quanto richiede la reazione della fase cristallina solida precedentemente formata con il residuo vetroso ricco in silice. Inoltre, a causa delle grandi differenze nella composizione e nella struttura delle due fasi cristalline, la loro trasformazione comporta un processo di diffusione su distanze relativamente lunghe. Quindi, si può affermare che, la cristallizzazione non isoterma del vetro KN2S e dei vetri elencati in Tabella 5.2, nell'intervallo di temperatura 1000-1100°C (eccetto per il vetro 27-23-50, per il quale questo processo inizia già a più bassa temperatura, Fig. 5.1) conduce alla precipitazione della fase  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ . E' noto che, durante un ciclo DTA, a partire da un vetro, spesso cristallizzano le fasi cristalline aventi una struttura più simile a quella del vetro stesso, indipendentemente dalla sua composizione [47]. Quindi è possibile supporre che la struttura della fase  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  è più vicina a quella del vetro e quindi la sua cristallizzazione è cineticamente favorita rispetto a quella della fase  $KNbSi_2O_7$ . Una descrizione delle strutture delle fasi  $KNbSi_2O_7$  e  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  è riportata in appendice, nei paragrafi 2 e 3.

I profili di diffrazione dei raggi X dei vetri trattati nel forno DTA fino alla temperatura di fine secondo picco esotermico DTA sono mostrati in Figura 5.3.

Nella stessa figura è riportato, per confronto, lo spettro XRD corrispondente al campione del vetro KN2S trattato 10 h a 688°C e poi riscaldato nel forno DTA fino alla temperatura di fine secondo picco esotermico [22].



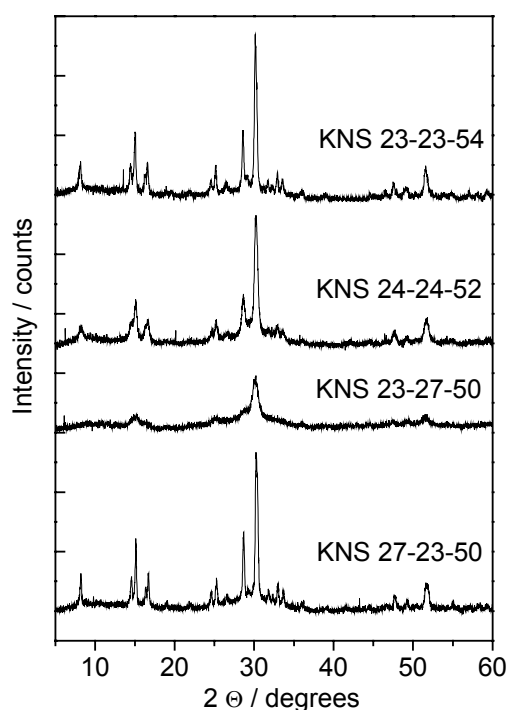
**Figura 5.3** Profili XRD di campioni dei vetri riscaldati nel forno DTA fino alla temperatura (tra parentesi) del secondo picco esotermico DTA: 24-24-52 (990°C); 23-27-50 (940°C); 27-23-50 (920°C), gli asterischi indicano i picchi più intensi della fase  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ ; KN2S: campione del vetro KN2S precedentemente trattato termicamente per 10 h a 688°C (975°C). L'asse delle intensità è suddiviso in intervalli di 1000 counts. Le curve sono state traslate per evitare la sovrapposizione.

Lo spettro del vetro 23-23-54 è del tutto simile a quello del vetro 24-24-52 e non viene riportato. In corrispondenza di questo picco, per i vetri 24-24-52, 23-27-50 e 27-23-50, analogamente a quanto accade nel vetro KN2S trattato 10 h a 688°C [22], si ha la cristallizzazione della stessa fase non identificata (che indicheremo come fase UP, “unidentified phase”). Va sottolineato che gli autori Tanaka et al. [44] hanno trovato varie fasi cristalline non identificate in questo sistema, nessuna delle quali corrisponde alla fase UP. Inoltre, in corrispondenza di questo picco DTA, solo per il vetro 27-23-50, insieme con la fase UP, iniziano ad apparire sullo spettro XRD i picchi più intensi della fase  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  (contrassegnati con degli asterischi, Fig. 5.3). Questo indica per questo vetro un meccanismo di cristallizzazione differente rispetto a quello degli altri vetri. D'altra parte il differente comportamento di questo vetro si riflette anche sulla differente forma e posizione del terzo picco esotermico DTA (Fig. 5.1). Inoltre, il massimo del picco di cristallizzazione della fase UP si sposta verso più basse temperature al diminuire del contenuto di  $SiO_2$  nella composizione del vetro, da 1014 °C (vetro 23-23-54) a 957°C (KN2S) [22], Tab. 5.2. Un'ulteriore diminuzione di questo valore ha luogo nei vetri 23-27-50 (923°C) e 27-23-50 (898°C) che sono caratterizzati da un differente rapporto  $K_2O/Nb_2O_5$  anche se contengono lo stesso ammontare di  $SiO_2$  del vetro KN2S.

Il confronto tra gli spettri XRD riportati in Figura 5.3 mostra che l'ammontare della fase UP che cristallizza risulta molto ridotto nei vetri 23-27-50 e 27-23-50 se confrontato con ciò che avviene nel caso dei vetri 23-

23-54, 24-24-52 e del vetro KN2S trattato termicamente. Questo spiegherebbe il fatto che il picco endotermico associato alla fusione della fase UP, situato a 1071°C sulla curva DTA del vetro 24-24-52, non sia visibile sulle curve DTA dei vetri 23-23-50 e 27-23-50, Fig. 5.1.

A temperature inferiori a 800°C, su tutte le curve DTA mostrate in Figura 5.1, compare un primo picco esotermico, che per il vetro 23-27-50 si trova alla temperatura più bassa, Tab. 5.2. I profili XRD dei campioni



**Figura 5.4** Profili XRD di campioni dei vetri riscaldati nel forno DTA fino alla temperatura del primo picco esotermico DTA (800°C). L'asse delle intensità è suddiviso in intervalli di 1000 counts. Le curve sono state traslate per evitare la sovrapposizione.

vetrosi trattati termicamente fino alla temperatura di fine di questo picco sono mostrati in Figura 5.4. Al contrario dello spettro XRD del campione trattato del vetro 23-27-50 (Fig. 5.4), dove appaiono solo pochi picchi

larghi e di bassa intensità sullo sfondo amorfo, tutte le altre tracce di Figura 5.4 mostrano gli stessi picchi indicando che, per i vetri 23-23-54, 24-24-52 e 27-23-50, ha luogo la stessa trasformazione strutturale della matrice amorfa.

Questo tipo di trasformazione avveniva anche nel vetro KN2S trattato fino a 800°C (la temperatura di fine primo picco esotermico DTA) [22] come pure in un ampio intervallo di composizione del sistema KNS per vetri trattati sia fino a 800°C [42] che fino a 900°C [44]. E' stato trovato che questo picco esotermico è associato a due effetti parzialmente sovrapposti: separazione di fase e successiva cristallizzazione [22, 26, 42, 44]. La separazione di fase che produce una nanostruttura amorfa è stata osservata nel vetro KN2S solo a seguito di un opportuno trattamento isotermico ad una temperatura prossima a quella di transizione vetrosa, mentre durante un ciclo DTA, cioè durante un riscaldamento a  $10\text{ K min}^{-1}$ , la crescita di cristalliti risultava essere il processo più veloce [22, 26]. La precedente discussione e l'aspetto opaco dei campioni trattati termicamente dei vetri 23-23-54, 24-24-52 e 27-23-50 indicano che, anche nel caso di questi vetri, la cristallizzazione risulta essere il processo più veloce, e produce la stessa struttura cristallina non identificata [21, 22]. Tuttavia, la frazione volumetrica della fase cristallina è bassa con un elevato residuo amorfo, Fig. 5.4.

Tornando ora al campione del vetro 23-27-50 trattato termicamente fino alla temperatura di fine primo picco esotermico, è possibile notare che questo campione mostra solo una lieve opalescenza e il suo profilo di

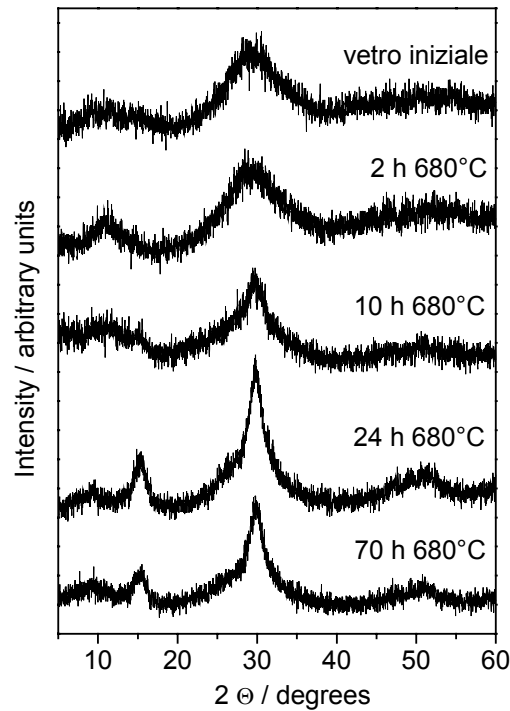
diffrazione dei raggi X (Fig. 5.4) è simile a quelli dei campioni nanostrutturati amorfi del vetro KN2S, che esibiscono attività ottica non lineare, ottenuti a seguito di trattamenti isotermitici a temperature prossime a quella di transizione vetrosa [26]. Quindi, poiché lo scopo ultimo di questo lavoro di ricerca è quello di ottenere vetri nanostrutturati trasparenti, le successive ulteriori indagini sperimentali sono state concentrate sul vetro 23-27-50.

### **Crescita di nanostrutture nel vetro KNS 23-27-50**

a) Per investigare le trasformazioni in fase amorfa che avvengono prima dell'inizio della cristallizzazione, campioni in massa del vetro KNS 23-27-50 sono stati sottoposti a trattamenti termici alla stessa temperatura ( $T_g = 680^\circ\text{C}$ ), per tempi differenti, compresi nell'intervallo 2-70 ore. I campioni sottoposti a questi trattamenti termici risultano ancora trasparenti e i loro profili XRD sono riportati in figura 5.5.

Il profilo XRD del vetro iniziale (Fig. 5.5) è riportato come confronto, e mostra due larghi aloni a circa  $2\theta = 15^\circ$  e  $30^\circ$  come avviene tipicamente per i vetri di questo sistema [22, 26, 42]. Nel profilo XRD del campione trattato 2 h (Fig. 5.5) si osserva un piccolo restringimento di questi aloni, mentre nel profilo XRD del campione trattato 10 h a  $680^\circ\text{C}$  appare un picco largo e di bassa intensità a circa  $2\theta = 15^\circ$  oltre al verificarsi di un ulteriore restringimento dell'alone a  $2\theta = 30^\circ$  (Fig. 5.5). Questo andamento va avanti nel profilo XRD del campione trattato 24 h, mentre non si osservano cambiamenti significativi nello spettro XRD del campione

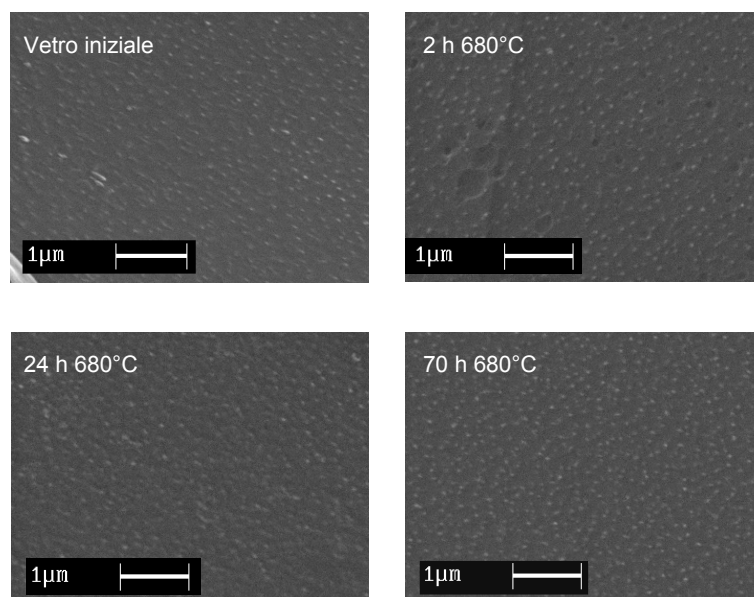
trattato 70 h a questa temperatura (Fig. 5.5). Pertanto si può concludere che le trasformazioni strutturali che avvengono al primo stadio di riscaldamento (2 h a 680°C) riguardano



**Figura 5.5** Profili XRD di un campione iniziale del vetro 23-27-50 e di campioni del vetro 23-27-50 riscaldati nel forno DTA a 680°C per tempi diversi.

maggiormente la matrice amorfa, mentre le regioni di scattering coerente che sorgono dal background amorfo cominciano ad apparire dopo 10 h e diventano ben evidenti dopo 24 h, indicando la precipitazione nella matrice amorfa di cristalliti di dimensioni estremamente piccole. Dall'ampiezza a mezza altezza dei picchi di diffrazione delle tracce 10 h – 70 h di Fig. 5.5, la dimensione media dei cristalliti, grossolanamente stimata mediante la formula di Sherrer [48], risulta essere inferiore a 5 nm.

b) Per chiarire gli aspetti morfologici relativi alle trasformazioni suddette, campioni del vetro 23-27-50, allo stato iniziale e dopo trattamento termico, sono stati esaminati al microscopio elettronico, SEM (Fig. 5.6). Il vetro iniziale, 23-27-50, appare non omogeneo su scala



**Figura 5.6** Immagini SEM del vetro 23-27-50 iniziale e di campioni del vetro 23-27-50 riscaldati nel forno DTA a 680°C per diversi tempi.

nanometrica, e costituito da *droplets* di forma irregolare, le cui dimensioni possono essere valutate in circa 50-60 nm, dispersi in una matrice uniforme (Fig. 5.6).

Questo risultato può sembrare inaspettato considerando che la composizione di questo vetro è vicina a quella del vetro KN2S, la cui microstruttura era risultata omogenea ad un'analisi condotta mediante scattering neutronico a basso angolo (SANS) [26]. Sulla base dei nostri



risultati si deve supporre che la possibilità di ottenere un vetro omogeneo o disomogeneo su scala nanometrica, oltre che dalla composizione, dipenda maggiormente dalle condizioni di raffreddamento del fuso e dalla cinetica del processo di separazione di fase.

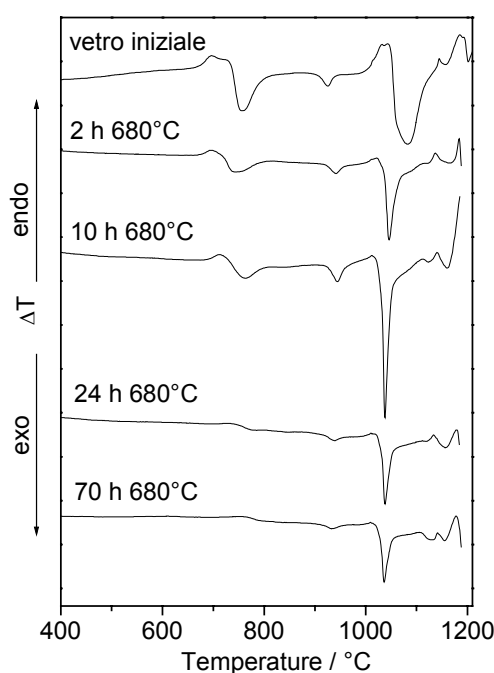
Dal confronto tra le immagini SEM mostrate in Figura 5.6 e i dati XRD (Fig. 5.5) si nota che non ci sono apprezzabili cambiamenti delle caratteristiche morfologiche tra il vetro iniziale e i campioni trattati termicamente, tranne che per la densità delle disomogeneità nella matrice che cresce leggermente con la durata del trattamento termico (Fig. 5.6). Sulla base dei risultati precedenti e in accordo con quelli di Petrovskii et al. [43], che mostrano un tipico meccanismo di separazione di fase *binodale* per i vetri niobiosilicati alcalini contenenti circa il 20 mol% di Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, le trasformazioni strutturali che avvengono nella matrice vetrosa del vetro 23-27-50 possono essere descritte nel seguente modo. Durante il raffreddamento, il vetro 23-27-50 subisce una separazione di fase formando una struttura bifasica su scala nanometrica: *droplets* di forma irregolare sono dispersi in una matrice continua (Fig. 5.6). In seguito, al primo stadio di riscaldamento, questo processo va avanti in qualche misura con entrambe le fasi che conservano la loro natura amorfa (Fig. 5.5 e Fig. 5.6). Al contrario, dopo riscaldamento per 10 h a 680°C, inizia la cristallizzazione (Fig. 5.5) producendo nanocristalli di una fase non identificata le cui dimensioni non crescono significativamente per più lunghi tempi di trattamento (24 e 70 h) (Fig. 5.5). La dimensione media, stimata dai profili XRD, delle nanoparticelle cristalline (circa 5 nm) è

inferiore a quella dei *droplets* osservati in Figura 5.6, suggerendo che la cristallizzazione inizia all'interfaccia tra i *droplets* e la matrice e che la crescita dei cristalliti continua all'interno di questi *droplets*. Questo fenomeno causa un cambiamento della composizione della matrice che previene l'ulteriore crescita dei cristalliti anche per tempi lunghi di trattamento termico, producendo in tal modo una struttura bifasica stabile che resta trasparente.

Questa interpretazione è consistente con la totale trasparenza di tutti i campioni trattati termicamente e anche con quanto proposto da Hart et al. [49] per spiegare il comportamento alla cristallizzazione del vetro  $15\text{K}_2\text{O}15\text{Nb}_2\text{O}_570\text{TeO}_2$ . E' stato trovato che questo vetro non è omogeneo ed ha una microstruttura costituita da una matrice contenente *droplets* ben formati ed uniformemente distribuiti, le cui dimensioni medie sono state stimate circa 20 nm. E' stato osservato inoltre che la cristallizzazione inizia all'interno dei *droplets* come conseguenza di un trattamento termico a 425°C per 4 h e procede, per tempi lunghi di trattamento termico (fino a 168 h) alla stessa temperatura, senza alcuna variazione della dimensione dei *droplets* [49]. Questo risultato è stato interpretato come dovuto alla variazione della composizione della matrice, al procedere della cristallizzazione, che allontanandosi dalla composizione del cristallo impedisce un'ulteriore crescita dei cristalliti [49].

**c)** L'insieme delle trasformazioni che avvengono nella matrice del vetro 23-27-50 durante il trattamento termico a 680°C può essere considerato completo dopo 70 h e sarà indicato per brevità come nanostructuring. Per

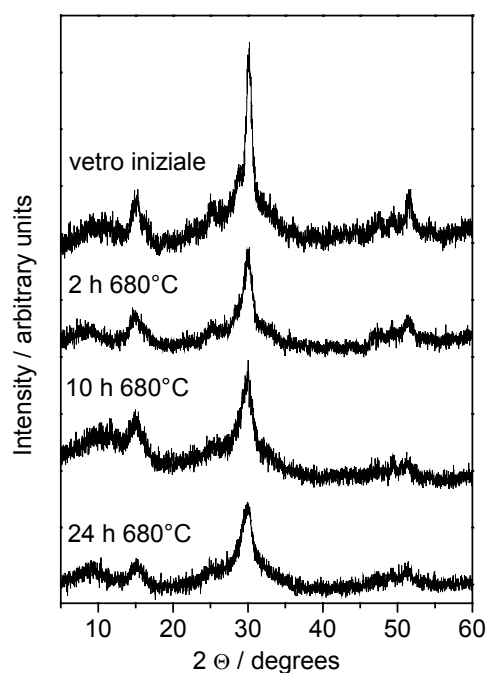
esplorare l'intervallo di stabilità del nanostructuring e per verificare i suoi effetti sul comportamento alla cristallizzazione del vetro 23-27-50, le curve DTA dei campioni trattati termicamente sono state confrontate con quella del vetro iniziale, Fig. 5.7.



**Figura 5.7** Curve DTA registrate in aria a  $10 \text{ Kmin}^{-1}$ , del vetro 23-27-50 iniziale e di campioni del vetro 23-27-50 riscaldati nel forno DTA a  $680^\circ\text{C}$  per diversi tempi.

Le differenze nelle curve DTA indicano che i campioni trattati hanno un comportamento alla cristallizzazione diverso rispetto al campione di vetro iniziale, Fig. 5.7. L'intensità del primo picco esotermico diminuisce passando dal vetro iniziale al campione trattato 10 h fino quasi a scomparire per campioni trattati per tempi più lunghi (Fig. 5.7). Di conseguenza questo picco può essere attribuito principalmente alla formazione della nanostruttura. Dopo 24 h a  $680^\circ\text{C}$  questo processo è

quasi completo ed il primo picco esotermico è quasi completamente scomparso dalle corrispondenti curve DTA (Fig. 5.7). Un'ulteriore evidenza di questo comportamento è data in Fig. 5.8, dove sono confrontati i profili XRD di un campione iniziale del vetro 23-27-50, riscaldato in forno DTA fino alla temperatura di fine primo picco esotermico e i corrispondenti XRD di campioni precedentemente trattati a 680°C per 2 h, 10 h e 24 h.



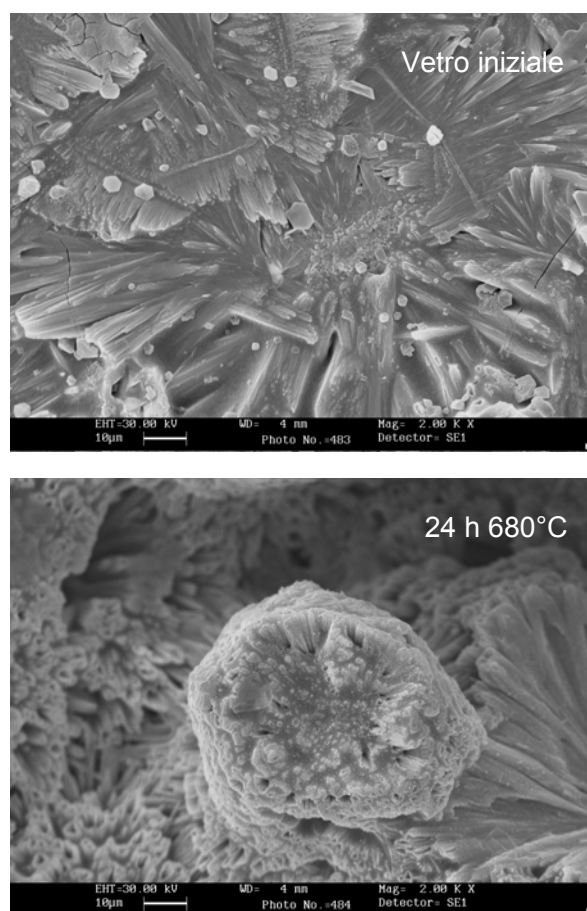
**Figura 5.8** Profili XRD di campioni del vetro 23-27-50 riscaldati nel forno DTA fino alla temperatura del primo picco esotermico DTA. I campioni sono totalmente trasparenti, eccetto il campione del vetro iniziale che è opalescente.

Questo confronto rende chiaro che, quando il vetro iniziale è riscaldato nel forno DTA a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , esso passa attraverso l'intervallo di temperatura dove avviene il nanostructuring in pochi minuti, mentre tale processo è relativamente lento. In questo caso, prima che questo processo possa

completarsi si raggiungono valori di temperatura ove si produce velocemente la cristallizzazione. Si ha così fenomeno di cristallizzazione sovrapposto al nanostructuring con la crescita di una fase non identificata (Fig. 5.8). Questo fenomeno avviene in qualche misura per campioni riscaldati a 680°C per tempi inferiori a 24 h, allo stadio iniziale del processo di nanostructuring, mentre esso è completamente impedito in campioni per cui il nanostructuring è completato (per campioni riscaldati a 680°C per tempi più lunghi di 24 h). Tutto ciò risulta evidente dal confronto dei profili XRD mostrati nelle figure 5.5 e 5.8, come anche dal fatto che, a differenza del campione iniziale, i campioni trattati a 680°C dopo riscaldamento fino al primo picco DTA sono ancora trasparenti.

**d)** Le modificazioni strutturali prodotte dai trattamenti termici a 680°C si riflettono anche sulla cristallizzazione della fase  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  come indicato dal cambiamento della forma del terzo picco esotermico della curva DTA. Tale picco nei campioni trattati appare più stretto rispetto al corrispondente picco del vetro iniziale, e spostato verso valori di temperatura più bassa (di circa 30°C), Fig. 5.7. Com'è noto, qualunque cambiamento della forma e della temperatura del picco di cristallizzazione DTA può essere considerato indicativo di un cambiamento del meccanismo di cristallizzazione. In particolare un abbassamento della temperatura del picco indica che durante il trattamento termico è avvenuto un fenomeno di nucleazione in massa, che comporta anche un restringimento del picco DTA [50]. Più in generale il cambiamento di aspetto del picco di cristallizzazione DTA a seguito di trattamenti termici

riflettono un diverso comportamento alla cristallizzazione come conseguenza di un cambiamento strutturali della matrice vetrosa, come per esempio, un processo di separazione di fase o una parziale cristallizzazione. In questo caso, il trattamento termico non influisce sulla fase che cristallizza, ma influenza fortemente la sua morfologia come mostrato nelle fotografie SEM di Figura 5.9.



**Figura 5.9** Immagini SEM di campioni del vetro 23-27-50 riscaldati nel forno DTA fino alla temperatura del terzo picco esotermico DTA.

I cristalli  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  si presentano aghiformi sia nel campione iniziale che nel campione trattato termicamente del vetro 23-27-50 (Fig. 5.9). Ma

questi cristalli crescono dalla matrice nanostrutturata del campione del vetro 23-27-50 trattato a 680°C per 24 h con una forma sferulitica (Fig. 5.9). Le curve DTA mostrate in Figura 5.7 suggeriscono che questa fenomenologia inizia dal primo stadio del processo di nanostructuring, cioè già dopo 2h di trattamento termico a 680°C. Un ulteriore incremento del tempo di trattamento termico non produce alcun sostanziale cambiamento della forma del terzo picco esotermico DTA.

## **Struttura**

La struttura dei vetri KNS, Tabella 5.1, è stata studiata mediante spettroscopia FTIR e Raman. Finora sono stati pubblicati molti lavori riguardanti lo studio della struttura di vetri e cristalli contenenti niobio mediante spettroscopia Raman [51-52, 54, 56-61]. Essi sono stati principalmente rivolti a stabilire una relazione tra la posizione delle bande Raman con le principali caratteristiche strutturali del niobio: il suo numero di coordinazione, il grado di distorsione dei poliedri contenenti niobio e la loro modalità di concatenazione, cioè se sono legati attraverso i vertici o gli spigoli. In tutti questi studi è stato dimostrato che nello spettro Raman di un vetro multi-componente contenente niobio le bande associate alle vibrazioni dei legami Nb-O dominano lo spettro, essendo generalmente molto intense, coprendo così le bande di qualsiasi altro componente.

L'assegnazione delle bande è stata solitamente effettuata per confronto dei valori di frequenza delle bande del vetro con quelle di cristalli di struttura nota, nei quali il niobio ha principalmente una coordinazione 6

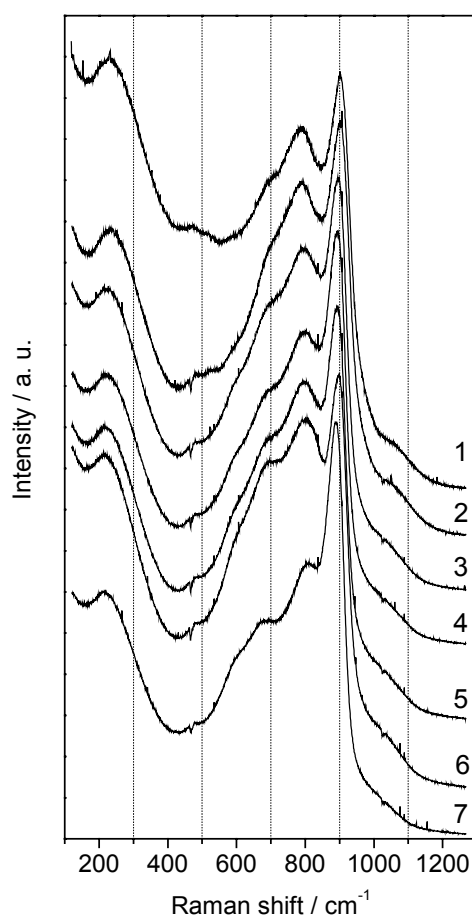
[57], mentre la coordinazione 4 è rara [59]. A questo proposito è importante notare che tale procedura di assegnazione presenta alcune limitazioni soprattutto quando la struttura di vetri multi-componenti viene confrontata con quella di cristalli binari. In questo caso, infatti, la posizione delle bande risulta fortemente influenzata dall'interazione del niobio con gli altri elementi strutturali del reticolo vetroso.

Le vibrazioni dei legami Nb-O negli ottaedri NbO<sub>6</sub> danno luogo a bande Raman in un ampio intervallo di frequenze, 950-550 cm<sup>-1</sup>, in dipendenza del grado di distorsione degli ottaedri [57]. Nei rari casi in cui il niobio presenta coordinazione 4, come in alcuni niobati cristallini di terre rare (LNbO<sub>4</sub>, con L= Y, Yb, La, Sm) e nei loro fusi, contenenti ioni [NbO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, le relative frequenze di vibrazione si trovano nell'intervallo 790-850 cm<sup>-1</sup> [59]. Essendo le frequenze dei tetraedri considerevolmente sovrapposte a quelle degli ottaedri, risulta difficile distinguere la coordinazione del niobio in base a questi dati. D'altra parte è evidente che gli spettri Raman rispecchiano ogni cambiamento della condizione del niobio all'interno del reticolo vetroso, rendendo questa tecnica preziosa per seguire i cambiamenti strutturali prodotti dalla differente composizione e/o dai trattamenti termici a cui il vetro è stato sottoposto.

Per quanto riguarda l'utilizzo della spettroscopia infrarossa nello studio della struttura di vetri contenenti niobio, essa consente di evidenziare il comportamento di quei componenti del vetro che negli spettri Raman risultano celati dal niobio [62], risultando così di grande utilità.



Lo studio strutturale, mediante spettroscopia Raman e FTIR, di vetri KNS nello stato iniziale e trattati termicamente, permette di chiarire la relazione esistente tra struttura del vetro, composizione e cambiamenti strutturali che si originano durante il trattamento termico, anche quando questi avvengono su scala nanometrica. Va sottolineato che le suddette tecniche spettroscopiche sono particolarmente utili per seguire i cambiamenti riguardanti la matrice amorfa e sono pertanto complementari alla tecnica XRD nello studio di campioni parzialmente cristallizzati.



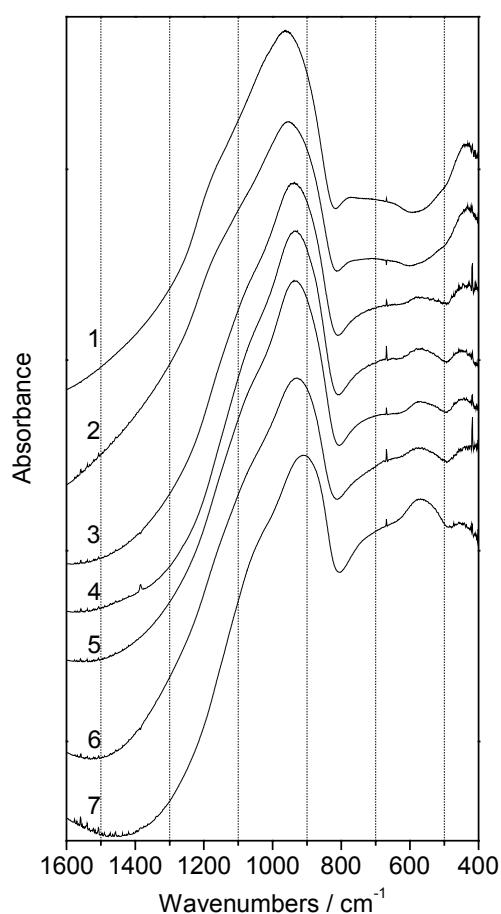
**Figura 5.10** Spettri Raman, registrati in polarizzazione VV, dei vetri iniziali. (1): 16.7-16.7-66.6, (2): 18.2-18.2-63.6, (3): 23-23-54, (4): 24-24-52, (5): 25-25-50, (6): 23-27-50, (7): 30-30-40.

La Figura 5.10 mostra gli spettri Raman dei vetri iniziali ottenuti in polarizzazione VV. Gli spettri mostrano bande a 1050, 910-870, 800-790, 690, 590 e 300-150  $\text{cm}^{-1}$ . A causa dell'elevata polarizzabilità del legame Nb-O rispetto a quello Si-O, sugli spettri Raman, le bande dovute ai primi mascherano quelle dovute a questi ultimi. Com'è noto, le vibrazioni Nb-O negli ottaedri distorti  $\text{NbO}_6$  danno luogo alle bande più intense dello spettro, a 800-950  $\text{cm}^{-1}$ , le cui frequenze crescono con il numero dei legami non a ponte e con il grado di distorsione degli ottaedri. Al crescere del numero di legami a ponte e al decrescere del grado di distorsione degli ottaedri, le bande più intense appaiono nell'intervallo 550-750  $\text{cm}^{-1}$ , con bande deboli a più alte frequenze, nell'intervallo 800-950  $\text{cm}^{-1}$  [57].

La banda a 1050  $\text{cm}^{-1}$  ha un'intensità molto bassa, che decresce debolmente all'aumentare del contenuto di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Fig. 5.10). Essa è fuori dal campo delle frequenze del niobio ed è l'unica banda che può essere assegnata a vibrazioni di stretching di tetraedri di silicio. Tutte le altre bande sono dovute a ottaedri di niobio più o meno distorti. La banda a 910-870  $\text{cm}^{-1}$  è la più intensa e stretta in tutti gli spettri. Essa si sposta verso più bassi valori di numero d'onda al crescere del contenuto di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e la sua intensità cresce con il contenuto di  $\text{K}_2\text{O}$ . Le bande a 800-790  $\text{cm}^{-1}$  e a 690  $\text{cm}^{-1}$  si spostano rispettivamente verso più alti e più bassi valori di numero d'onda all'aumentare del contenuto di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . L'intensità della banda a circa 800  $\text{cm}^{-1}$ , rispetto a quella a circa 700  $\text{cm}^{-1}$ , cresce al crescere del contenuto di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e raggiunge il suo massimo per il vetro

30-30-40. Nessuno spostamento viene osservato per la banda a  $590\text{ cm}^{-1}$ , la cui intensità cresce al crescere del contenuto di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mentre quasi scompare negli spettri dei vetri 16.7-16.7-66.6 e 18.2-18.2-63.6 (Fig. 5.10, tracce 1 e 2).

In Figura 5.11 sono riportati gli spettri FTIR dei vetri iniziali.



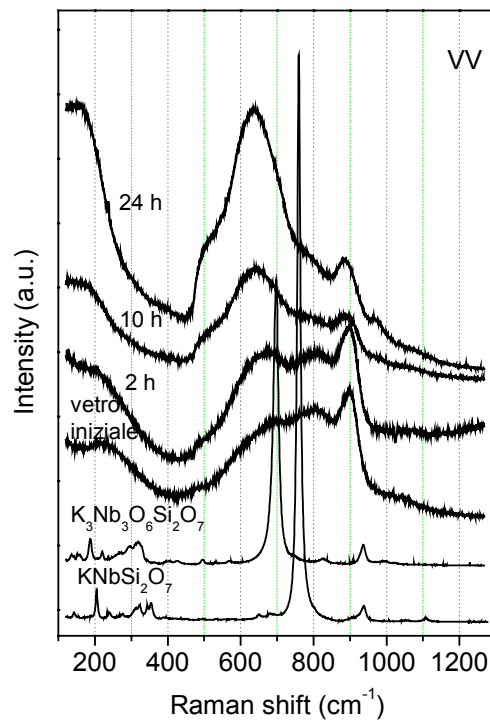
**Figura 5.11** Spettri FTIR dei vetri iniziali. (1): 16.7-16.7-66.6, (2): 18.2-18.2-63.6, (3): 23-23-54, (4): 24-24-52, (5): 25-25-50, (6): 23-27-50, (7): 30-30-40.

Tutti gli spettri mostrano bande caratteristiche a 1200-1000, circa 900, 800-650, 570 e  $450\text{ cm}^{-1}$ . E' noto da precedenti studi su vetri silicati e niobio silicati [53, 55] che i modi di stretching simmetrico e anti-simmetrico

dei legami Si-O-Si di tetraedri  $\text{SiO}_4$  con differente numero di atomi di ossigeno a ponte danno luogo a bande IR nella regione  $1300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ , mentre le bande relative ai legami Nb-O negli ottaedri  $\text{NbO}_6$  si trovano nell'intervallo  $900\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ . Gli spettri FTIR di tutti i vetri mostrano una banda larga e molto intensa nella regione  $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  che presenta un spalla nella regione  $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . Mentre una banda larga e meno intensa è presente nella regione  $800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ . Queste tre bande mostrano lo stesso andamento: si spostano verso più bassi valori di numero d'onda al crescere del contenuto di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Una banda centrata a  $575\text{ cm}^{-1}$  è presente in tutti gli spettri, tranne in quelli dei vetri 16.7-16.7-66.6 (Fig. 5.11, traccia 1) e 18.2-18.2-63.6 (Fig. 5.11, traccia 2). L'intensità di questa banda è bassa nei vetri con basso contenuto di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , mentre cresce e diventa considerevole al crescere del contenuto di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Nessun apprezzabile spostamento è visibile per questa banda. Quando l'intensità di questa banda cresce, la spalla della banda principale si sposta verso più bassi valori di numero d'onda (da  $1200$  a circa  $1050\text{ cm}^{-1}$ ). Infine, una banda poco intensa a circa  $450\text{ cm}^{-1}$  è presente in tutti gli spettri e la sua intensità decresce debolmente al crescere del contenuto di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

I risultati finora descritti indicano che i vetri iniziali contengono il niobio in coordinazione ottaedrica, con una prevalenza di ottaedri più distorti nei vetri a più basso contenuto di niobio. Al crescere del contenuto di niobio si osserva un intensificarsi delle bande attribuibili ad ottaedri meno distorti. Ciò può essere interpretato, quando la matrice amorfa risulta omogenea,

come un incremento del grado di concatenazione degli ottaedri tra loro creando così un ambiente più simmetrico e quindi minori distorsioni. Mentre nel caso in cui la microstruttura della matrice amorfa risulta essere disomogenea, l'aumento delle bande relative agli ottaedri  $\text{NbO}_6$  meno distorti potrebbe essere interpretato come una vera segregazione di niobio in "clusters", cioè la disomogeneità della matrice favorirebbe la formazione di zone dove gli ottaedri di niobio si concentrano formando degli aggregati caratterizzati da un più elevato ordine locale.



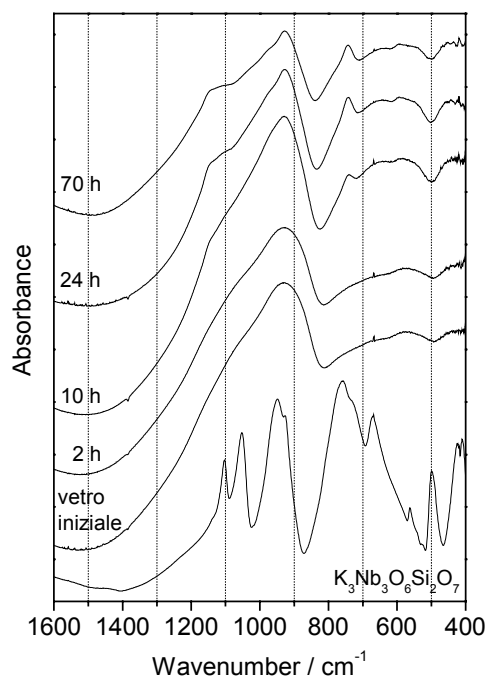
**Figura 5.12** Spettri Raman, registrati in polarizzazione VV, del vetro 23-27-50 iniziale, di campioni del vetro 23-27-50 trattati termicamente a  $680^\circ\text{C}$  per tempi diversi e dei cristalli  $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  e  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$ .

Per quanto riguarda lo studio dei campioni sottoposti a trattamento termico l'attenzione è stata rivolta al vetro 23-27-50. In particolare, sono stati studiati i campioni di questo vetro tenuti a 680°C per i tempi: 2, 10 e 24 h. I relativi spettri Raman, registrati in polarizzazione parallela (VV), sono riportati in Figura 5.12, dove per confronto vengono anche riportati gli spettri del vetro iniziale e dei cristalli  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  e  $KNbSi_2O_7$ .

Incrementando il tempo di trattamento, il cambiamento più evidente negli spettri è il notevole incremento dell'intensità della banda a circa  $700\text{ cm}^{-1}$ , che diventa la caratteristica più importante dello spettro dopo 10 h di trattamento termico. Infatti, a questo stadio, l'intensità relativa della banda a  $900\text{ cm}^{-1}$ , la più intensa nello spettro del vetro iniziale, diventa più bassa di quella della banda a circa  $700\text{ cm}^{-1}$ . E' importante notare che gli spettri dei campioni policristallini sono caratterizzati essenzialmente da due strette bande contraddistinte da valori molto diversi di intensità relativa. In particolare, i valori di frequenza riscontrati sono  $700\text{ cm}^{-1}$  (la banda più intensa) e  $760\text{ cm}^{-1}$  (la banda più intensa) rispettivamente per le fasi  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  e  $KNbSi_2O_7$ . Sulla base di questo risultato è possibile affermare che a seguito del trattamento termico l'intorno chimico del niobio subisce una profonda modificazione strutturale evolvendosi verso una situazione caratterizzata da un più elevato ordine locale dove gli ottaedri  $NbO_6$ , trovandosi in un ambiente più simmetrico, presentano un minore grado di distorsione, così come accade per la fase  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ . Questo fenomeno si accentua per tempi di trattamento più lunghi. Infatti, la banda a circa  $700\text{ cm}^{-1}$  si sposta verso più bassi numeri d'onda, fino a circa  $630$

$\text{cm}^{-1}$ , mentre la sua intensità cresce coprendo la banda a  $600 \text{ cm}^{-1}$  visibile nello spettro del vetro iniziale, confermando una reticolazione tridimensionale di ottaedri  $\text{NbO}_6$  [60]. Allo stesso tempo, la banda a  $900 \text{ cm}^{-1}$  si sposta verso valori più bassi del numero d'onda (da  $900$  a  $885 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando una diminuzione del grado di distorsione degli ottaedri  $\text{NbO}_6$  più distorti [57].

Gli spettri FTIR dei campioni del vetro 23-27-50 sottoposti a trattamento termico a  $680^\circ\text{C}$  per tempi diversi sono riportati in Figura 5.13, insieme con gli spettri del vetro iniziale e del campione policristallino della fase  $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ .



**Figura 5.13** Spettri FTIR del vetro 23-27-50 iniziale, di campioni del vetro 23-27-50 trattati termicamente a  $680^\circ\text{C}$  per tempi diversi e del cristallo  $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Anche in questo caso le bande di assorbimento dei campioni amorfi sono molto più ampie di quelle dei campioni policristallini come conseguenza del disordine strutturale dello stato amorfo (distorsione degli angoli e delle lunghezze di legame). Lo spettro del campione trattato 2 h è molto simile a quello del vetro iniziale. Dopo 10 h di trattamento una banda addizionale appare a  $1150\text{ cm}^{-1}$ , che può essere attribuita alla presenza di tetraedri  $\text{SiO}_4$  con tutti gli ossigeni a ponte [53], e si verifica un restringimento della banda principale a  $930\text{ cm}^{-1}$ , mentre le bande negli intervalli 800-700 e  $600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  mostrano un incremento dell'intensità e una variazione della forma. Queste caratteristiche si accentuano per trattamenti termici più lunghi fino a che gli spettri dei campioni trattati 24 e 70 h possono essere considerati come l'involuppo di quello della fase  $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ .

I risultati finora descritti confermano la precedente interpretazione dell'analisi morfologica e dei raggi-X dei campioni del vetro 23-27-50 sottoposti a trattamento termico a  $680^\circ\text{C}$ . Infatti sia gli spettri Raman che quelli FTIR mostrano chiare evidenze che il prolungarsi del trattamento termico origina una variazione strutturale del reticolo anionico che tende a formare delle zone ricche in niobio, contraddistinte da un più elevato ordine locale che ricorda quello della fase  $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ , come mostrato nelle Figure 5.12 e 5.13, e zone più ricche in silicio, cioè un tipico fenomeno di separazione di fase.

## Conclusioni



E' possibile ottenere dai vetri studiati fasi polari caratterizzate da una struttura altamente anisotropa come  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  e  $KNbSi_2O_7$ . Inoltre per questi vetri il primo stadio di devetrificazione, primo picco esotermico DTA, è relazionato a due processi sovrapposti che danno luogo alla crescita di una nanostruttura (*nanstructuring*): il primo inizia a più bassa temperatura, è più lento e riguarda una trasformazione della matrice amorfa; il secondo avviene a più alta temperatura e produce cristallizzazione di una fase non identificata. A seconda della composizione del vetro, è possibile controllare l'entità del *nanstructuring* amorfo rispetto a quello cristallino ottenendo campioni nanostrutturati trasparenti per mezzo di opportuni trattamenti termici.

Trattamento termici prolungati originano una variazione strutturale del reticolo anionico che tende a formare delle zone ricche in niobio, contraddistinte da un più elevato ordine locale che ricorda quello della fase  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ , e zone più ricche in silicio, cioè un tipico fenomeno di separazione di fase.

## Conclusioni

Sono stati studiati i sistemi vetrosi  $K_2O-TiO_2-P_2O_5$  e  $K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ .

Per il primo sistema, sono stati sintetizzati vetri trasparenti di composizione molare:  $92(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5)-8SiO_2$ ,  $90(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5)-10SiO_2$  e  $88(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5)-12SiO_2$  e:  $95(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5)-5(K_2O\ 2B_2O_3\ 7SiO_2)$ ,  $90(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5)-10(K_2O\ 2B_2O_3\ 7SiO_2)$ ,  $85(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5)-15(K_2O\ 2B_2O_3\ 7SiO_2)$  e  $80(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5)-20(K_2O\ 2B_2O_3\ 7SiO_2)$ .

Questi vetri esibiscono un differente comportamento alla cristallizzazione non-isoterma: i vetri  $92(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5)-8SiO_2$  e  $90(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5)-10SiO_2$  cristallizzano in un singolo stadio formando solo  $KTiOPO_4$ , mentre tutti gli altri vetri cristallizzano in due stadi producendo inizialmente una fase non identificata, per la quale è stata proposta una struttura tipo Crandallite  $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ , e poi, a temperature più alte,  $KTiOPO_4$ .

Trattamenti termici eseguiti sul vetro  $92(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5)-8SiO_2$  a temperature prossime alla  $T_g$  producono campioni trasparenti, la matrice vetrosa dei quali contiene una nanostruttura cristallina della fase  $KTiOPO_4$ .

Trattamenti termici eseguiti sul vetro  $80(K_2O\ 2TiO_2\ P_2O_5)-20(K_2O\ 2B_2O_3\ 7SiO_2)$  producono invece campioni amorfi trasparenti, contraddistinti da una struttura disomogenea a livello nanometrico (nanostruttura amorfa), che esibiscono attività ottica non lineare del secondo ordine.

Per quanto riguarda il secondo sistema, sono stati sintetizzati vetri trasparenti in un ampio intervallo di composizione.

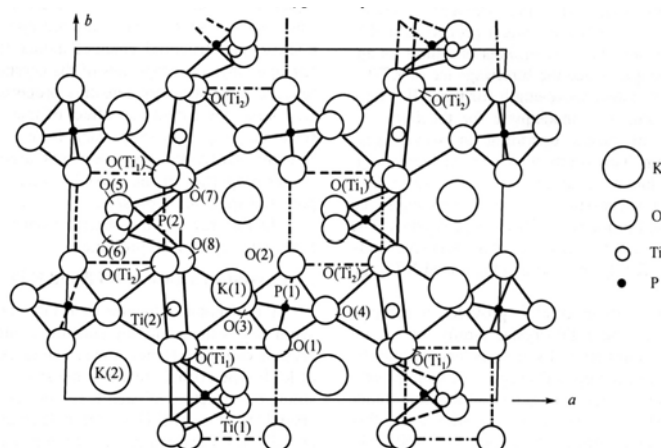
A partire da questi vetri è possibile ottenere fasi polari caratterizzate da una struttura altamente anisotropa come  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$  e  $KNbSi_2O_7$ . Inoltre il primo stadio di devettrificazione, primo picco esotermico DTA, è relazionato a due processi sovrapposti che danno luogo alla crescita di una nanostruttura: il primo inizia a più bassa temperatura, è più lento e riguarda una trasformazione della matrice amorfa; il secondo avviene a più alta temperatura e produce cristallizzazione di una fase non identificata. A seconda della composizione del vetro, è possibile controllare l'entità dei due processi ottenendo campioni nanostrutturati trasparenti per mezzo di opportuni trattamenti termici.

Trattamento termici prolungati originano una variazione strutturale del reticolo anionico che tende a formare delle zone ricche in niobio, contraddistinte da un più elevato ordine locale che ricorda quello della fase  $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ , e zone più ricche in silicio, cioè un tipico fenomeno di separazione di fase.

## Appendice

### 1 La fase cristallina $\text{KTiOPO}_4$

La fase  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) cristallizza nel sistema ortorombico non centro-simmetrico, gruppo puntuale  $C_{2v}$ -mm2, gruppo spaziale  $Pna2_1$ . La struttura è caratterizzata da catene elicoidali lungo le quali si alternano ottaedri  $\text{TiO}_6$  distorti e tetraedri  $\text{PO}_4$  legati tramite due vertici [30, 31]. Gli ottaedri distorti legano a ponte nella direzione dell'asse  $c$  [001] i tetraedri  $\text{PO}_4$  per formare un infinito reticolo  $-\text{PO}_4\text{-TiO}_6\text{-PO}_4\text{-TiO}_6-$ . Questo tipo di arrangiamento crea dei canali lungo la direzione dell'asse  $c$  [001], nei quali si collocano gli ioni  $\text{K}^+$  e lungo i quali gli ioni  $\text{K}^+$  possono facilmente diffondere attraverso un meccanismo per vacanze. Lo ione  $\text{K}^+$  ha un numero di coordinazione pari a 8 o 9. Ognuno degli ottaedri  $\text{TiO}_6$  distorti contiene un doppio legame  $\text{Ti=O}$  corto anomalo (1.74 Å) e un legame  $\text{Ti-O}$  lungo anomalo (2.10 Å). La massima differenza fra entrambi i legami è pari a 0.36 Å, risultandone un ottaedro  $\text{TiO}_6$  altamente distorto. La struttura cristallina di KTP è mostrata in Figura 1. Il carattere acentrico della struttura di  $\text{KTiOPO}_4$  è dovuto principalmente alla presenza di ottaedri  $\text{TiO}_6$  distorti. Le proprietà ottiche non lineari sono criticamente dipendenti dalla struttura elettronica dei legami covalenti in questi ottaedri. Il legame  $\text{Ti=O}$  corto è sede di un eccesso di densità elettronica rispetto agli altri legami e possiede un forte carattere di legame covalente polare. La non linearità dei cristalli KTP può essere spiegata in base all'elevata iperpolarizzabilità del legame straordinariamente corto  $\text{Ti=O}$  [30, 31].



**Figura 1** Struttura della fase  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP).

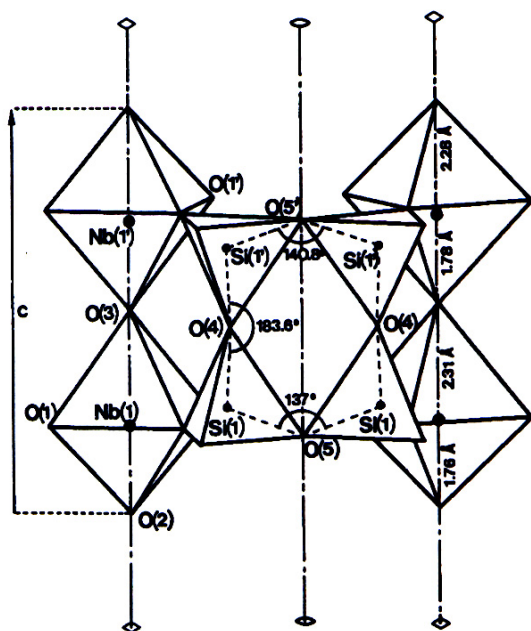
L'interesse verso questa fase nasce dal fatto che i cristalli  $\text{KTiOPO}_4$  hanno coefficienti ottici non lineari molto elevati, un'alta soglia di danno ottico, ampi angoli di accettazione e proprietà di "phase-matching" termicamente stabile, buona stabilità chimica e termica. I cristalli  $\text{KTiOPO}_4$  sono ampiamente usati in molte applicazioni laser come duplicazione, somma e sottrazione di frequenze, guide d'onda, congegni ottici integrati etc. [30, 31].

## 2 La fase cristallina $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$

La fase cristallina  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  cristallizza in un sistema tetragonale, gruppo spaziale  $P4bm$  [37].

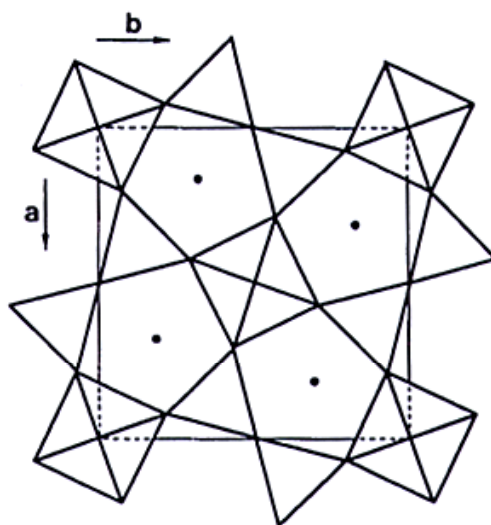
La struttura, rappresentata in Figura 2 (a e b), può essere descritta come costituita da catene di ottaedri  $\text{NbO}_6$  condividenti vertici parallele agli assi 4-fold. Le catene sono accoppiate insieme da anelli a quattro membri

$\text{Si}_4\text{O}_{12}$  così che ogni ottaedro condivida 4 vertici con 4 tetraedri  $\text{SiO}_4$  appartenenti a 4 differenti anelli  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$ . Nell'anello  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$  ognuno degli 8 vertici che puntano esternamente (O(1) o O(1')) lega un ottaedro  $\text{NbO}_6$  così che ogni anello  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$  leghi 4 differenti catene dando luogo ad un reticolo tridimensionale. Questo arrangiamento delimita canali che si estendono attraverso la struttura nella direzione [001] e nei quali sono situati gli atomi di potassio [37].



**Figura 2a**  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$ . Anelli  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$  con due delle quattro catene adiacenti di ottaedri  $\text{NbO}_6$ , visti lungo la direzione [110].

All'interno degli ottaedri gli atomi di Nb sono spostati dal centro di 0.28 Å per Nb(1) e di 0.25 Å per Nb(1'), dando luogo ad un'alternanza di legami Nb-O corti e lunghi lungo gli assi 4-fold. I rimanenti quattro legami Nb-O sono equivalenti all'interno di ciascun ottaedro.



**Figura 2b**  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$ . Proiezione sul piano ab.

I poliedri di coordinazione intorno agli atomi di Nb sono molto simili a quelli osservati intorno agli atomi di Ti nel cristallo  $\text{KTiOPO}_4$ . L'anello a 4 membri  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$  può essere descritto come l'associazione di due gruppi  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , in una configurazione eclissata, attraverso un piano mirror (Fig. 2).

Il carattere acentrico della struttura è dovuto principalmente alla sequenza di distanze corte e lunghe lungo gli assi 4-fold. La generazione di seconda armonica da parte di questa fase cristallina ne conferma il carattere non centro-simmetrico.

I cristalli di questa fase sono caratterizzati da una non-linearità ottica molto elevata, con segnali di generazione di seconda armonica (SHG) circa 500 volte maggiori di quelli dell'  $\alpha$ -quarzo. Essi permangono in uno stato ferroelettrico fino al punto di fusione congruente di  $1180^\circ\text{C}$  e mostrano apprezzabile conducibilità ionica lungo gli assi c sopra i  $300^\circ\text{C}$ .

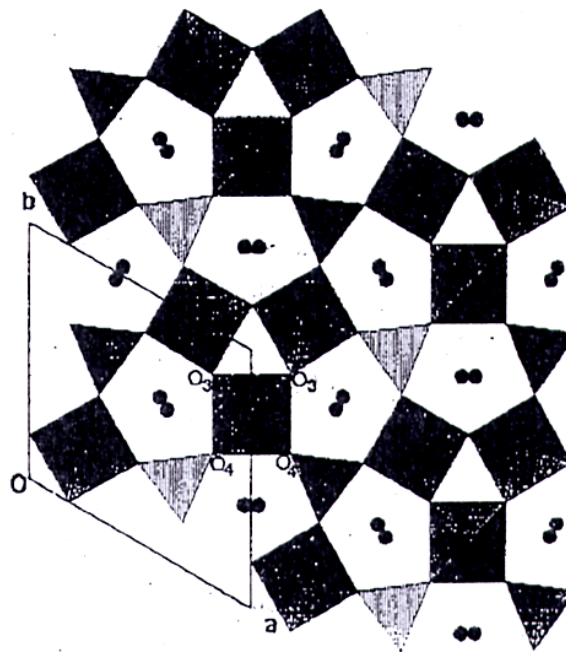
La composizione della fase  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  giace nell'intervallo di formazione del vetro del sistema ternario  $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ .

### 3 La fase cristallina $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$

La fase cristallina  $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  cristallizza in un sistema esagonale, gruppo spaziale  $P\bar{6}2c$  [45, 46].

La struttura è costituita da un arrangiamento tridimensionale di tetraedri  $\text{SiO}_4$  e ottaedri  $\text{NbO}_6$  e può essere descritta come una successione di piani (001). Una proiezione della struttura sul piano  $ab$  (001) è riportata in Figura 3. Su questo piano giacciono le facce triangolari equilateri dei di-tetraedri  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , puntanti alternativamente verso l'alto e verso il basso, e disposti secondo una geometria esagonale. Ciascuno dei vertici di queste facce lega gruppi  $\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  di tre ottaedri. La sovrapposizione di questi piani (001) produce la formazione di colonne  $(\text{Nb}_3\text{O}_{12})_\infty$  orientate nella direzione [001] e legate tra loro tramite gruppi  $\text{Si}_2\text{O}_7$  indipendenti (Fig. 3). Questa successione di piani mette in evidenza due tipi di canali, uno a sezione triangolare e l'altro a sezione pentagonale. Gli atomi di potassio si collocano in questi ultimi. Il carattere acentrico è dovuto all'alternanza di legami Nb-O corti e lunghi che danno luogo ad una distorsione degli ottaedri come alternanza di legami Nb-O corti e lunghi lungo le catene di ottaedri  $\text{NbO}_6$ , analogamente a quanto visto nel caso della fase  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  [37]. Tuttavia, l'entità dello spostamento degli atomi di niobio rispetto al centro degli ottaedri è pari a 0.08 Å [45], notevolmente inferiore a quello riscontrato nel caso della fase  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  (0.25-0.28 Å).





**Figura 3.** K<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Proiezione sul piano ab dell'arrangiamento planare degli ottaedri NbO<sub>6</sub> e dei tetraedri SiO<sub>4</sub>. I cerchi neri rappresentano gli atomi di potassio.

Questo determina per i cristalli di questa fase una non-linearità ottica meno elevata rispetto a quella della fase KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Tanaka et al. [44] hanno riportato, per un vetro completamente cristallizzato basato su questa fase, un'intensità del segnale SHG pari a 0.5 volte quella dell' $\alpha$ -quarzo, usato come riferimento.

## Bibliografia

- [1] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, et al. J Non-Cryst. Solids, 1996, v. 197, p. 238.
- [2] B. P. Antonyuk, N. N. Novikona, N. V. Didenko, O. A. Aktsipetrov, Phys. Lett. A 287 (2001) 161.
- [3] J. Xu, X. Lu, H. Chen, L. Liu, W. Wang, C. Zhu, F. Gan, Opt. Mater. 8 (1997) 243.
- [4] V. M. Churikov, A. I. Valeyev, K. O. Schavelev, O. S. Schavelev, Opt. Mater. 14 (2000) 69 and references therein.
- [5] H. Nasu, K. Kurachi, A. Mito, J. Matsuoka, K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids 217 (1997) 182.
- [6] C. Cabrillo, G. J. Cuello, P. García-Fernández, F. J. Bermelo, V. Pruneti, F. Samoggia, P. G. Kazansky, S. M. Bennington, Phys. Lett. A 248 (1998) 257.
- [7] Y. Yamamoto, H. Nasu, T. Hashimoto, K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids 281 (2001) 198.
- [8] V. Nazabal, E. Fargin, B. Ferreira, G. Le Flem, B. Desbat, T. Buffeteau, M. Couzi, V. Rodriguez, S. Santran, L. Canioni, L. Sarger, J. Non-Cryst. Solids 290 (2001) 73.
- [9] T. Fujiwara, S. Matsumoto, M. Ohama, A. J. Ikushima, J. Non-Cryst. Solids 273 (2000) 203.
- [10] S. Matsumoto, T. Fujiwara, A. J. Ikushima, Opt. Mater. 18 (2001) 19.

- [11] V. I. Arbuzov, Y. Yue, G. Carl, C. Russel, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. C*, 71 (1998), 256.
- [12] V. Califano, B. Champagnon, E. Fanelli, P. Pernice, V. Sigaev, D. Zakharkin, V. Sakharov, P. Baskov, *Philosophical Magazine B*, 84(13-16) (2004) 1639-1644.
- [13] Yu-Hua Kao, Yi Hu, Haixing Zheng, J. D. Mackenzie, K. Perry, G. Bourhill, J. W. Perry, *J. Non-Cryst. Solids* 167 (1994) 247.
- [14] Y. Ding, A. Osaka and Y. Miura, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 749.
- [15] Y. Takahashi, Y. Benino, V. V. Dimitrov and T. Komatsu, *Phys. Chem. Glasses*, 41 (2000) 225.
- [16] Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5282.
- [17] H. G. Kim, T. Komatsu, R. Sato and K. Matusita, *J. Non-Cryst. Solids* 162 (1993) 201.
- [18] M. V. Shanker and K. B. R. Varma, *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999) 192.
- [19] Y. Ding, Y. Miura, S. Nakaoka, T. Namba, *J. Non-Cryst. Solids* 259 (1999) 132.
- [20] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3399.
- [22] P. Pernice, A. Aronne, V.N. Sigaev, P.D. Sarkisov, S.Yu. Stefanovich, V.I. Molev, *J. Amer. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3447.
- [22] P. Pernice, A. Aronne, V. N. Sigaev, M. Kupriyanova, *J. Non-Cryst. Solids* 275 (2000) 216.

- [23] V. N. Sigaev, P. D. Sarkisov, M. V. Kupriyanova, Yu. A. Spiridonov, E. V. Lopatina, S. Yu. Stefanovich, V. I. Molev, P. Pernice, A. Aronne, *Glass Phys. Chem.* (Translation of *Fizika i Khimiya Stekla*) 27 (2001) 497.
- [24] D. Li, L. Kong, L. Zhang, X. Yao, *J. Non-Cryst. Solids*, 271 (2000) 45-55.
- [25] V. N. Sigaev, E. V. Akimova, S. Yu. Stefanovich, P. Pernice, A. Aronne, A. Scaglione, *J. Non-Cryst. Solids*, 292 (2001) 59.
- [26] V. N. Sigaev, S. Yu. Stefanovich, B. Champagnon, I. Gregora, P. Pernice, A. Aronne, R. LeParc, P. D. Sarkisov, C. Dewhurst *J Non-Cryst. Solids*, 2002, v. 306, p. 238-248.
- [27] O. V. Mazurin, E. A. Porai-Koshits, ed., *Phase separation in glass*, North-Holland, Amsterdam, 1984.
- [28] W. Nie, *Adv. Mater.* 1993, 5, 89-114.
- [29] S. Yu. Stefanovich, V. N. Sigaev, *Fiz. Kim. Stekla* 21 (1995) 345.
- [30] K. Zhang, X. Wang *Chinese Science Bulletin*, 2001, v. 46, p. 24.
- [31] M. Munowitz, R. H. Jarman, J. F. Harrison *Chem. Mater.*, 1992, 4, 1296-1304.
- [32] Donglin Li, Yinyin Lin, Liangying Zhang, Xi Yao, *J. Non-Cryst. Solids*, 261 (2000) 273-276.
- [33] N. Umesaki, D. A. H. Cunnigham, N. Kamijo, K. Handa and Y. Iwadata. in: *Borate glasses, crystals & melts*, The Society of Glass Technology, ed. A. C. Wright, S. A. Feller and A. C. Hannon, Sheffield, 1997, p. 99.

- [34] H.G. Dill, *Earth-Science Reviews*, 53 (2001) 35.
- [35] N.S. Andreev, V.N. Filipovich, O.V. Mazurin, E.A. Porai-Koshits, G.P. Roskova, In: *Phase separation in glass*, ed. O.V. Mazurin and E.A. Porai-Koshits, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1984.
- [36] V. N. Sigaev, O. V. Akimova, P. D. Sarkisov, S. Yu. Stefanovich, B. Champagnon, P. Pernice, I. Gregora, A. Aronne, *Poverkhnost* 9 (2002) 95-100 (in Russian).
- [37] M. P. Crosnier, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, *Journal of Solid State Chemistry* 98 (1992) 128-132.
- [38] D. E. Vernacotola, and J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* 35 (1994) 153.
- [39] A. A. Lipovskii, V. D. Petrikov, V. G. Melehin, D. K. Tagantsev, B. V. Tatarintsev, *Solid State Comm.* 117 (2001) 733.
- [40] A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev, A. A. Vetrov, O.V. Yanush, *Opt. Mater.* 21 (2003) 749.
- [41] A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev, B. V. Tatarintsev, A. A. Vetrov, *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003) 268.
- [42] V. V. Golubkov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, A.V. Redin and M. P. Shepilov, *Glass Phys. Chem.* (Translation of *Fizika i Khimiya Stekla*) 27 (2001) 504.
- [43] G. T. Petrovskii, V. V.; Golubkov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, and M. P. Shepilov, *Glass Phys. Chem.* (Translation of *Fizika i Khimiya Stekla*) 29 (2003) 243.

- [44] H. Tanaka, M. Yamamoto, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *Opt. Mater.* 22 (2003) 71.
- [45] S. Jaulmes, S. Launay, P. Mahé, M. Quarton, *Acta Cryst.* (1995) C51, 794-796.
- [46] S. Launay, P. Mahé, M. Quarton, *Powder Diffraction* 9 (2) June 1994.
- [47] P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro, A. Marotta, *J. Non-Cryst. Solids* 210 (1997) 23.
- [48] C. W. Bunn, *Chemical Crystallography*, Oxford University, London, 1961, p. 438.
- [49] R. T. Jr. Hart, M. A. Anspach, B. J. Kraft, J. M. Zaleski, J. W. Zwanziger, et al., *Chem. Mater.* 14 (2002) 4422.
- [50] A. Aronne, A. Marotta, V. N. Sigaev, *Phys. Chem. Glasses* 39 (1998) 151.
- [51] A. A. McConnell, J. S. Anderson and C. N. R. Rao, *Spectrochimica Acta* 32 (1976) 1067-1076.
- [52] E. Husson, Y. Repelin, Q.D. Nguyen, H. Brusset, *Spectrochimica acta*, 33A (1977) 995.
- [53] Y. Tsunawaki, N. Iwamoto, T Hattori and A. Mitsuishi, *J. Non-Cryst Solids* 44 (1981) 369-378.
- [54] M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami, M. Tanaka, *J. Non-Cryst Solids* 56 (1983) 423-428.
- [55] P. McMillan, B. Piriou, *Bulletin Mineral* 106 (1983) 57-75.

- [56] K. Fukumi, T. Kokubo, K. Kamiya, S. Sakka, J. Non-Cryst Solids 84 (1986) 100.
- [57] K. Fukumi and S. Sakka, J. Mater. Science 23 (1988) 2819-2823.
- [58] K. Fukumi, S. Sakka, J. Non-Cryst Solids 110 (1989) 61.
- [59] Jih Mirn Jehng, Israel E. Wachs, Chem. of Mater. 3(1) (1991) 100.
- [60] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, F. Adamietz, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 33 (1996) 597.
- [61] V. Nazabal, E. Fargin, J. J. Videau, G. Le Flem, A. Le Calvez, S. Montant, E. Freysz, A. Ducasse and M. Couzi, Journal of Solid State Chemistry 133 (1997) 529-535.
- [62] J.S. de Andrade, A.G. Pinheiro, I.F. Vasconcelos, M.A.B. de Araujo, M.A. Valente, A.S.B. Sombra, J. of Phys. And Chem. of Solids, 61 (2000) 899.

## Pubblicazioni

Questo lavoro di ricerca ha prodotto le seguenti pubblicazioni su riviste internazionali:

- [1] A. Aronne, L. E. Depero, V. N. Sigaev, P. Pernice, E. Bontempi, O. V. Akimova, E. Fanelli, “*Structure and crystallization of potassium titanium phosphate glasses containing  $B_2O_3$  and  $SiO_2$* ” Journal of Non-Crystalline Solids 324 (2003) 208 – 219.
- [2] V. N. Sigaev, P. Pernice, L. E. Depero, A. Aronne, E. Bontempi, O. V. Akimova, E. Fanelli, “*Nanostructuring in potassium titanium phosphate glasses containing  $SiO_2$* ” Journal of European Ceramic Society, 24(6) (2004) 1949-1952.
- [3] Antonio Aronne, Vladimir N. Sigaev, Pasquale Pernice, Esther Fanelli, Liliana Z. Usmanova, “*Non-isothermal crystallisation and nanostructuring in potassium niobium silicate glasses*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 337(2) (2004) 121-129.
- [4] V.N. Sigaev, E. Fanelli, P. Pernice, L.E. Depero, P.D. Sarkisov, A. Aronne, E. Bontempi, S.Yu. Stefanovich, “*Nanostructuring in glasses with composition close to  $KTiOPO_4$* ” Journal of Non-Crystalline Solids, 345-346c (2004) 676-680.
- [5] Sigaev, V. N.; Pernice, P.; Aronne, A.; Champagnon, B.; Gregora, I.; Stefanovich, S. Yu.; Usmanova, L.; Fanelli, E.; Pokorný, J. “*Nano-phased crystallisation of ferroelectrics from glasses in the*



*K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and K<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> systems*", Integrated Ferroelectrics, 61 (2004) 249-253.

e le seguenti pubblicazioni in atti congressi:

- [1] A. Aronne, E. Fanelli, L. E. Depero, E. Bontempi, V. N. Sigaev and O. V. Akimova, "*Crystallisation of KTiOPO<sub>4</sub> from potassium titanium phosphate glasses containing B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>*" Abstract's Book of Electroceramics VIII, August 25-28, 2002, Roma
- [2] E. Fanelli, A. Aronne, E. Bontempi, L. E. Depero, F. Espedito, P. Pernice and V. N. Sigaev, "*Nanostructuring and non-linear optical activity in glasses*" Abstract's Book of IV Convegno Nazionale sulla Scienza e Tecnologia dei Materiali, 29 giugno-2 luglio, 2003, Ischia Porto (NA)
- [3] P. Pernice, A. Aronne, E. Fanelli, V. N. Sigaev, P. D. Sarkisov, L. E. Depero and E. Bontempi, "*Nanostructuring and crystallisation of potassium titanium phosphate glasses containing B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>*" Abstract's Book of X International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, July 13-17, 2003, Parma.
- [4] P. Pernice, E. Fanelli, V. N. Sigaev, L. E. Depero, A. Aronne and E. Bontempi, "*Nanostructuring in potassium niobium silicate glasses*" Atti del I Congresso Nazionale della Associazione Nazionale di Chimica per l'Ingegneria, 12-14 settembre 2004, Perugia.